

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-254239  
(43)Date of publication of application : 05.10.1993

---

(51)Int. Cl. B41M 5/00

---

(21)Application number : 04-052589 (71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD  
(22)Date of filing : 11.03.1992 (72)Inventor : MATSUDA TSUKASA  
HOSOI KIYOSHI  
HASHIMOTO TAKESHI

---

### (54) INK JET RECORDING PAPER AND RECORDING METHOD

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide ink jet recording paper imparting a color image having an excellent developed colorexcellent sharpness and excellent resolving power at the time of ink jet recording using aqueous ink and excellent in ink absorbability.

CONSTITUTION: In ink jet recording paper wherein a coating layer is provided on at least the single surface of base paperthe apparent density of the base paper is 0.60-0.75g/cm<sup>3</sup> and the Stockigt sizing degree thereof is 2-18 sec and the coating layer is formed by coating the base paper with a coating agent pref. containing 50-85wt.% of white pigment with a BET specific surface area of 100-400m<sup>2</sup>/g in an amount of 2-10g/m<sup>2</sup>. At the time of ink jet recordingan image is recorded on the ink jet recording paper using aqueous ink having surface tension of 40dyn/am or less at 20° C.

---

### CLAIMS

---

#### [Claim(s)]

[Claim 1]In a recording form for ink jets which provided a coating layer at least in one side of a base paperapparent density of this base paper is 0.60-0.75g/cm<sup>3</sup>And a recording form for ink jets which the degree of great HISUTO size is 2 to 18 secondsand is characterized by this coating layer carrying out coating of the coating agent containing a white

pigment whose BET specific surface area is  $100\text{--}400\text{m}^2/\text{g}$  in the range of 2 - 10  $\text{g}/\text{m}^2$ .

[Claim 2]The recording form for ink jets according to claim 1 making content of a white pigment in the above-mentioned coating agent into 50 to 85 % of the weight.

[Claim 3]An ink jet recording method characterized by what surface tension at 20 \*\* records on the recording form for ink jets according to claim 1 or 2 by a water-based ink which is 40 or less dyn/cm.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]When carrying out ink jet recording of this invention by a water-based ink it relates to the recording form for ink jets excellent in coloring of a color picture clear nature definition and the absorptivity of ink and an ink jet recording method.

[0002]

[Description of the Prior Art]In the ink jet recording using a water-based ink as for the recording form the characteristic such as coloring in the record paper of prompt absorption of ink and the color material in ink and its clear nature and definition are called for. In order to give such the characteristic conventionally some recording forms are proposed. A coating layer is not provided in non-size paper but the recording form which raised ink absorbency is indicated by JP60-27588B. However although the absorptivity of ink of such a recording form is quick since ink permeates in Fukushima Kaminaka dark circles coloring of ink is bad and concentration does not go up. Since osmosis in the plane direction of a paper was also quick the dot became large there was a fault that high resolution could not be obtained and there was a fault that image quality fell further by generating which met textiles and spreading (it is called feathering).

[0003]In order to solve these faults the recording form which carried out coating of the coating layer which has high ink absorbency on the substrate of the degree of high size so much is indicated by JP58-27588A for example. However in such a recording form in order to raise ink absorbency the paint ratio in a coating layer is made high appearance is presented as a different feel what is called from regular papers such as a copy paper which also needs to increase a coating amount and has it in an office etc. and a print sheet of non-coating and regular paper nature

is not provided. When notes of a pencil etc. is taken by pens and pencils with a hard writing portions since the intensity of a coating layer is weak in deleting a coating layer and fully being unable to write down Powder omission was produced by bending or friction as a result it adhered to the running roll of the paper and there was a fault of having produced a poor run or producing blinding of a head.

[0004] In order to cancel these faults furthermore in JP63-1583Aa coating layer is made thin the degree of great HISUTO size of a substrate is made into 5 or less seconds voidage is made 50% or less density is set up highly and the recording form which specified the loading material compounding rate is proposed. In JP2-16079A the granularity index on the surface of an ink absorbing layer is made more than  $10 \text{ ml/m}^2$  and the recording form which made Beck smoothness on the surface of an ink absorbing layer 20 or less seconds is proposed. However although the absorptivity of ink is excellent when carrying out color recordings since there are few openings of a base paper the mixed-colors blot depended in the boundary part between the colors which ink adjoins or a different lapped part of a color for ink to overflow produces the recording form of JP63-1583A. Although a little recording forms of JP2-16079A have tried the improvement of the mixed-colors blot by making the ink absorbing layer surface coarse by coating Time after printing one amorous glance by a high speed and high density recording especially until it prints two amorous glance is short Ink flowed into the crevice writing the surface coarsely it not only cannot fully improve a mixed-colors blot only by making the surface coarse but a spread in the paper face of ink drops became uneven from many places and the ink quantity per unit area also had the fault of reducing the grace of a picture.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then this invention tends to cancel the above-mentioned fault tends to lose the mixed-colors blot in high-speed and high-density color recording and tends to provide the recording form for ink jets which makes possible quality image formation excellent also in coloring clear nature and definition and a record method.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In a recording form for ink jets with which this invention provided a coating layer at least in one side of a base paper apparent density of this base paper is  $0.60\text{--}0.75 \text{ g/cm}^3$  On and a recording form for ink jets which the degree of great HISUTO size is 2 to 18 seconds and is characterized by this coating layer carrying out coating of the coating agent containing a white pigment whose BET specific surface area is  $100\text{--}400 \text{ m}^2/\text{g}$  in the range of  $2\text{--}10 \text{ g/m}^2$  and the

above-mentioned recording form for ink jets. Surface tension at 20 \*\* is an ink jet recording method characterized by \*\*\*\*\* recorded by a water-based ink which is 40 or less dyn/cm.

[0007]

[Function] This invention persons found out that the opening structure of a base paper was important in a mixed-colors blot and it was required to secure the opening more than a constant rate to the inside of a base paper especially about the base paper of the recording form for ink jets as a result of repeating examination wholeheartedly in order to solve above-mentioned SUBJECT. And it found out that the shape of the dot formed in ink size the concentration of a picture etc. were influenced and coloring of a picture clear nature and definition were influenced by the material and structure of a coating layer which were provided at least in one side of the base paper. When performing color recording it found out that the high-definition picture which suppressed generating of the mixed-colors blot and was further excellent could be acquired by using a specific water-based ink.

[0008] Namely apparent density in this invention by 0.60 - 0.75 g/cm<sup>3</sup>. And the degree of great HISUTO size receives at least one side of the base paper which is 2 to 18 seconds A BET specific surface area uses preferably the recording form which carried out coating of the quantity of the coating agent containing the white pigment which is 100-400 m<sup>2</sup>/g and the coating agent whose content of a white pigment is 50 to 85 % of the weight by 2-10 g/[m]<sup>2</sup>.

Therefore the color in ink will be effectively caught by the opening of the white pigment with which the ink injected from a recording head has the high specific surface area of a coating layer first and a spread of skillful coloring and a moderate dot will be presented.

An ink solvent is rapidly absorbed with the capillary attraction of a lot of openings of a base paper with low apparent density. And also in the case where there is much ink quantity per unit area like a solid picture and the case of heavy record of the solid picture according to the ink of two colors since there are also many amounts of openings inside a base paper the high-definition picture which there is no overflow broth of the ink to a coating layer and is sharp and is excellent in definition and does not have the mixed-colors blot by the different boundary part or superposition part of two colors can be acquired. Since the wettability to the base paper of ink will become still better if the surface tension of 20 \*\* moreover records on the above-mentioned recording form using the ink of 40 or less dyn/cm the definition and the high-definition picture excellent in coloring whose rate of absorption

of the ink to a base paper improves further and which do not have a mixed-colors blot can be acquired. Since the amount of coating agents of a coating layer is as lightweight as  $2 - 10 \text{ g/m}^2$  it excels in the intensity of a coating layer and appearance and a feel can obtain the recording form near both regular papers.

[0009]The base paper used for the recording form of this invention needs to prepare the apparent density by JISP8118 in the range of  $0.60 - 0.75 \text{ g/cm}^3$  and its range of  $0.65 - 0.73 \text{ g/cm}^3$  is preferred. If apparent density exceeds  $0.75 \text{ g/cm}^3$  the opening for attracting ink inside a base paper will decrease and a mixed-colors blot will occur in a color pile portion and the adjoining boundary part of a color. If apparent density is less than  $0.60 \text{ g/cm}^3$  the intensity of a base paper is reduced the plane-of-union product between the textiles which constitute a base paper will be reduced and it will produce [ friction with a paper feed roller will cause a phenomenon like picking at the time of conveyance of a recording form or ink will be attracted enough too much in the opening of a base paper and ] back \*\*\*\*\*.

[0010]in order to obtain the apparent density of this base paper -- the basis weight of a base paper --  $50-100 \text{ g/m}^2$  -- it is preferably considered as  $60 - 90 \text{ g/m}^2$  and  $65-150$  micrometers of thickness of paper of a base paper are milled so that it may be preferably set to  $80-140$  micrometers. and the thing for which basis weight and thickness of paper are prepared so that it may hit the unit area of the base paper in the method of mercury penetration based on J.TAPPI paper pulp test-method No. 48-85 and more than  $37 \text{ ml/m}^2$  may become more than  $40 \text{ ml/m}^2$  preferably about void volume -- \*\*\*\*\* -- \*\* If it hits the unit area of the base paper in a method of mercury penetration and void volume is less than  $37 \text{ ml/m}^2$  since a mixed-colors blot occurs it is not desirable. If thickness of paper exceeds  $150$  microns since the rigidity of paper becomes large buckling power will serve as a trouble at the time of conveyance within increase and a recorder. If thickness of paper is less than  $65$  micrometers back \*\*\*\*\* is produced and it is not desirable.

[0011]The degree of great HISUTO size of JISP8122 of a base paper is preferably made into  $5$  to  $15$  seconds for  $2$  to  $18$  seconds. When the degree of great HISUTO size exceeds  $18$  seconds there are many openings in a base paper but a lot of ink cannot be attracted in a short time but a mixed-colors blot occurs. It is generated by the dirt by contact in order that the absorption area of back \*\*\*\*\* and the ink in a base paper may become large a base paper may swell and a recording head and a recording form may contact if the degree of great HISUTO size is less than  $2$  seconds. The paper wrinkles which the ink adhering to a recording form

dries and are called KAKKURU become remarkable and are not preferred.

[0012]The pulp in particular used for the base paper of this invention is not limited and Broad-leaved tree bleached kraft pulp (LBKP) Non-wood pulps such as high yield pulps such as chemical pulps such as needle-leaved tree bleached kraft pulp (LUKP) grand pulp (GP) and a thermomechanical pulp (TMP) recycled pulp and also cotton pulp etc. can be used. It is also possible to mix a synthetic fiberglass fiber etc. according to the purpose. the measuring method according to JISP8121 in order that the freeness of these pulp may obtain the base paper whose apparent density is  $0.60-0.75\text{g/cm}^3$  -- the range of 350 - 750mlC.S.F -- it prepares so that it may become the range of 400 - 700mlC.S.F preferably. It is difficult to become high-density paper if less than 350mlC.S.F and for apparent density to obtain the base paper below  $0.75\text{g/cm}^3$  and since paper durability will decline extremely if 750mlC.S.F is exceeded it is not desirable.

[0013]As a loading material with which a base paper is filled up white loading material such as heavy calcium carbonate precipitated calcium carbonate talc kaolin clay titanium dioxide zeolite and white carbon can be used. The content to a base paper makes the opening of a base paper increase and in order to raise opacity it is made to contain 10% of the weight or more preferably 5% of the weight or more. Since the intensity of a base paper will be reduced and generating of paper powder will become remarkable if filled up exceeding 30 % of the weight it is desirable to make it contain ten to 25% of the weight suitably five to 30% of the weight.

[0014]Although any of acid paper making and neutral paper making may be sufficient as the paper-making method of a base paper it needs to choose the above-mentioned loading material according to a paper-making method. The viewpoint of the color material in ink especially coloring of a color and the weatherability of a picture to a neutral paper-making method is desirable. To a base paper in order to give a yield improvement agent a paper durability improve and the water resisting property of a picture if needed cation-ized polymer etc. may be added.

[0015]The recording form of this invention carries out coating of the coating agent which includes the white pigment which has the specific surface area by a BET adsorption method in the range of  $100-400\text{m}^2/\text{g}$  as a main raw material to at least one side of a base paper by  $2-10\text{g/m}^2$  to the above-mentioned base paper. As for the paints used for a coating layers since the coating layer is as lightweight as  $2-10\text{g}/\text{m}^2$  when using the base paper of superabsorbency it is preferred to make content in a coating layer into at least 50 % of the weight or more using the

particles which have high specific surface area.

[0016] That is as paints for coating agents used by this invention 100-400 m<sup>2</sup>/g and the white pigment which is 200-350 m<sup>2</sup>/g preferably and whose mean particle diameter is 2-15 micrometers are used for a BET specific surface area. Although amorphous silica alumina etc. are mentioned specifically it is not this limitation. As for the above-mentioned paints it is desirable to contain 60 to 80% of the weight preferably 50 to 85% of the weight in a coating layer. Since the rate of absorption of the ink in a coating layer also falls while the quantity which catches the color in ink with the paints of a coating layer will decrease and image concentration will fall if the BET specific surface area of paints is less than 100 m<sup>2</sup>/g and a mixed-colors blot occurs it is not desirable. If the BET specific surface area of paints becomes more than 200 m<sup>2</sup>/g coloring of ink will become good and a mixed-colors blot will also no longer be seen at all. However since the hardness of paints will become soft gradually if 350 m<sup>2</sup>/g is exceeded and it will become very soft to a degree if 400 m<sup>2</sup>/g is exceeded the note of a pencil etc. becomes difficult.

[0017] If less than the mean particle diameter of 2 micrometers of paints the note of a pencil etc. will become difficult if 15 micrometers is exceeded the shape of a dot will become uneven or a mixed-colors blot will be generated under the influence of the flow of the ink along the surface of paints of the two-dimensional geometrical structure on the surface of a coating layer i.e. influence. Even if coating of the coating agent in which 0.60-0.75 g/cm<sup>3</sup> and the degree of great HISUTO size contain the paints whose BET specific surface area is 100-400 m<sup>2</sup>/g in 2 to 18 seconds in the apparent density of a base paper is carried out by 2 - 10 g/m<sup>2</sup> If the pigment content in a coating layer is less than 50 % of the weight the fall of the same adverse effect as the case where the BET specific surface area of paints is less than 100 m<sup>2</sup>/g i.e. a mixed-colors blot and image concentration will be produced. If a pigment content exceeds 85 % of the weight the intensity of a coating layer falls the note of powder omission a pencil etc. becomes difficult and it is not desirable. In order to give a water resisting property light fastness etc. to amorphous silica etc. it is also possible to embellish with the metal ion which has the cationicity of Ca aluminum Mg etc.

[0018] As a binder used for a coating layer full saponification polyvinyl alcohol Polyvinyl alcohol derivatives such as partial saponification polyvinyl alcohol and a silanol group denaturation vinyl alcohol copolymer; Carboxymethyl cellulose water soluble polymers such as

cellulosic; polyvinyl pyrrolidone such as hydroxyethyl cellulose and hydroxypropylmethylcellulose oxidized starch modified starch gelatin casein and an acrylic acid series polymer -- one sort -- or two or more sorts can be used combining. It may mix [ for the purpose of moisture powder system polymers such as a vinyl acetate emulsion SBR latex and an acrylic emulsion]. Preferably Full saponification polyvinyl alcohol partial saponification polyvinyl alcohol If polyvinyl alcohol system polymers such as a silanol group denaturation vinyl alcohol copolymer are preferred from a viewpoint of the intensity of ink absorbency and a coating layer and use a silanol group denaturation vinyl alcohol copolymer further Since the intensity of a coating layer improves further and it becomes possible to make the content of the paints for catching a color increase it is the most desirable.

[0019] In order to give the water resisting property of the water-based ink picture of a coating layer In addition polyethyleneimine a cationic water polymer and water-soluble metal salts such as amine system polymers such as a polyallylamine salt and a copolymer of the ammonium salt and an acrylic compound and ammonium salt -- one sort -- or two or more sorts can be used combining. A fluorescent brightener a surface-active agent an antifungal agent a dispersing agent etc. can also be made to contain if needed.

[0020] the above-mentioned coating agent --  $2-10\text{g/m}^2$  although coating is preferably carried out in the range of  $5 - 8\text{ g/m}^2$  If the shape of an ink dot becomes uneven easily and exceeds  $10\text{ g/m}^2$  in order that textiles may come out to a record paper face selectively if less than  $2\text{ g/m}^2$  the intensity of a coating layer will fall and regular paper nature will become is easy to be spoiled.

[0021] In order that the recording form of this invention may make shape of a dot close to a perfect circle and may make it a dot with few rough deposits It is preferred to make 25 seconds or more to the Beck smoothness in the range which goes the apparent density of a base paper into  $0.60 - 0.75\text{ g/cm}^3$  by processing of a super calender etc. if needed in the surface of a recording form.

[0022] The record method of this invention is recordable on the above-mentioned specific recording form by the conventional water-based ink also when performing color recording generating of a mixed-colors blot can be suppressed and the picture excellent in coloring clear nature and definition can be acquired. In particular in the record method of this invention to the above-mentioned specific recording form when the surface tension at 20 \*\* records by the water-based ink of 40 or less dyn/cm the high-definition picture which was further superior to the above-



mentioned record method can be acquired. That is although the ink injected passes the coating layer of a recording form and is attracted by the base paper when passing a coating layer the color of ink is effectively caught to the paints which have high specific surface area and the ink of low surface tension is attracted in an instant after that by the base paper with a big suction force which has many amounts of openings. Therefore the mixed-colors blot depended for the ink in the boundary part of the solid picture of two adjoining colors when piling up the solid picture of two or more colors to overflow can be prevented. Since absorption of the ink to a base paper is quick the breadth of the ink in the inside of coated paper can be stopped and a high-resolution sharp picture can be acquired.

[0023] As a color of the water-based ink used for this record method water-soluble publicly known acid dye a direct color a basic stain reactive dye the food color etc. can be mentioned conventionally. These colors can be made to contain one to 10% of the weight preferably 0.5 to 15% of the weight in ink. A disperse dye paints coloring polymer a wax etc. may be used as a color material if needed. As for the solvent of a water-based ink it is preferred to use as a main solvent the water which carried out deionization. Although it is preferred to make a moisturizer contain by making prevention from dry by a recording head nozzle into a key objective for example it can use polyhydric alcohols such as ethylene glycol and a diethylene glycol etc. it is not limited to these.

[0024] Although the surface tension of the above-mentioned water-based ink needs to add a surface tension regulator in a solvent and needs to adjust it to 40 or less dyn/cm in 20 \*\* it is preferably adjusted to 30 - 40 dyn/cm still more preferably 25 to 40 dyn/cm. If less [ if the surface tension of the ink at 20 \*\* exceeds 40 dyn/cm a mixed-colors blot will come to be seen and ] than 30 dyn/cm If the range of choice of a print head becomes being easy to become unstable narrowly in the regurgitation from the print head of ink and also it is less than 25 dyn/cm since the discharge failure from an ink print head occurs in many cases it is not desirable.

[0025] In order to adjust the surface tension of ink various surface tension regulators can be used. For example \*\* fatty alcohol sulfate high-class alkyl ether sulfuric ester salt Anionic surface active agents such as phosphoric ester of alkyl benzene sulfonates alpha-olefin sulfonate and a higher alcohol ethyleneoxide addition; An amine salt type Quarternary-ammonium-salt type cationic surface active agents; An amino acid type a betaine type amphoteric surfactant; higher alcohol ethyleneoxide addition An alkylphenol ethyleneoxide addition a fatty acid ethyleneoxide

addition Higher-fatty-acid amine and the ethyleneoxide addition of fatty acid amide glycerin and fatty acid ester of penta Elixlit Nonionic surface active agentssuch as fatty acid ester of sucrose fatty acid alkanolamide ethyleneoxide and an oxidation propylene block copolymer; the ionicity and the nonionic surface-active agents of a silicone series and a fluorine system can be mentioned further.

[0026]\*\*. Although not classified as a surface-active agent it is usually thought that it has weak surface activity ability. The substance which has water solubility or a hydrophilic radical can also be used. For example propylene glycol polypropylene glycol ethylene glycol A diethylene glycol triethylene glycol tetraethylene glycol Ethers such as alkyls of a polyhydric alcohol class such as propylene glycol and glycerin or alkylphenyl; Ethylene carbonate Acid derivativessuch as propylene carbonate and lactate; Isopropyl alcohol Although alcoholssuch as n-butyl alcohol 2-butanol isobutyl alcohol tert-butyl alcohol pentanols benzyl alcohol and cyclohexanol etc. can be mentioned it is not limited to these.

[0027] The ink breathed out as an ink drop from a print head contacts paper permeates record Kaminaka and the surface area of an ink droplet increases rapidly. Therefore if the surface tension of the ink in the interface of the ink and the recording form at the time of ink permeating a recording form exceeds 40 dyn/cm effectually even if it adjusts the surface tension of ink to 40 or less dyn/cm at the time of ink adjustment the effect of this invention will decrease. In order to fully demonstrate the effect of this invention also when ink permeates a recording form it is desirable to adjust so that the surface tension of ink and the ink in the interface of a recording form may continue maintaining 40 or less dyn/cm effectually. Although it is difficult to measure the effective ink surface tension in the ink at the time of ink permeating record Kaminaka and the interface of a recording form he can understand by the following example. If a surface-active agent is generally added in ink the addition concentration of a surface-active agent will become constant [ the surface tension of ink ] above the critical micellar concentration (c.m.c.). However the effect of this invention is fully attained for the direction of the ink whose concentration of a surface-active agent is higher than ink with low concentration of a surface-active agent also the ink in which surfactant concentration has the same surface tension on condition of more than critical micellar concentration (c.m.c.). The above-mentioned mechanism can explain this effect.

[0028] Since the strike-through of the ink by the reduction in resolving by air bubbles discharge failure and the excessive breadth of a picture

and high osmosis in record Kaminaka and the deuteropathy of low coloring density will be generated if a surface-active agent is added superfluously it is necessary to set up the addition concentration of a surface tension regulator carefully but and. Since an effect changes with the chemical structure it is difficult to specify addition concentration uniformly. Usually about 0.1 to 5% of the weight when using the substance of the above-mentioned surface tension regulator \*\* group if it adds about 0.8 to 2.0% of the weight preferably a good result will be obtained in ink. When using the substance of a surface tension regulator \*\* group it is effective in ink to add about two to 15% of the weight preferably about one to 40% of the weight. Although two or more sorts may be combined in the substance of a surface tension regulator \*\* group or \*\* group or the substance of both groups may be used together based on the above-mentioned addition concentration it can set up in that case.

[0029] The ink used for the record method of this invention may contain an antifungal agent a viscosity controlling agent PH regulator etc. in addition to the above-mentioned ingredient. Although the viscosity in particular of ink is not limited it is preferred from the discharging stability of ink and a viewpoint of image quality that the viscosity at 20 \*\* is especially 1 - 5 cp one to 8 cp. While such ink can form a good picture by printing on the recording form of this invention also when recording a solid picture (1 cm x 1 cm) on regular papers such as transfer papers for electro photography such as the Fuji Xerox L paper the drying time of ink will be about 10 or less seconds.

[0030]

[Example] Hereafter it is not limited by these weight sections although an example and a comparative example explain this invention to details more. (Example 1) To free 590 ml C.S.F. LBKP which carried out beating is used for pulp of a base paper and a loading material Heavy calcium carbonate (SOFUTON 1200: made by Bihoku Funka Kogyo CO. LTD.) is made to contain 15% of the weight The alkenyl succinic anhydride (phi bulan 81: made by a prince national company) was made to contain 0.04% of the weight as a sizing compound and cation-ized starch (Catel 15: made by a prince national company) was made to contain 0.8% of the weight as a fixing agent of a sizing compound. Thus using the obtained pulp paper making was carried out and it was considered as the base paper so that basis weight might become  $75\text{g/m}^2$  and apparent density might become  $0.65\text{g/cm}^3$ . On this base paper including synthetic amorphous silica particles (Ms. KASHIRU P-78D of 300 m of BET-specific-surface-area  $^2/\text{g}$ : made by the Mizusawa chemical industry company) 70% of the weight as a binder Including the polyvinyl alcohol (PVA 117: made by Kuraray Co. Ltd.)

by which full saponification was carried out 25% of the weightcoating of the coating agent which contains water cationic polymer (EBOMIN P1000: made by a NIPPON SHOKUBAI industrial company) 5% of the weight as a water resistance-sized agent was carried out so that it might become 8 g/m<sup>2</sup>. Thenit finished so that the Beck smoothness of the coating surface of a recording form might be 28 secondsand the recording form A was obtained.

[0031]The color recording examination was done in the ink shown below using this recording form. The record evaluation result was shown in Table 3.

(Ink set A)

Color Black ink C.I Direct Black. 154: Surface tension 37 dyn/cm 2.5 % of the weight . Cyan ink C.I Acid Blue. : 9 Surface tension 38 dyn/cm 2.5 % of the weight . Magenta-ink C.I Direct Red 227: 2.5 % of the weight of surface tension 37 dyn/cm Yellow-ink C.I Direct Yellow 86: 2.5 % of the weight of surface tension 36 dyn/cm solvent (common to blackcyanogenmagentaand yellow ink)

Water 77 % of the weight Ethylene glycol 12 % of the weight Diethylene-glycol monobutyl ether 8.5-% of the weight surface tension Black ink 37 dyn/cm cyan ink 38 dyn/cm magenta ink 37 dyn/cm yellow ink 36

dyn/cm[0032] (Examples 2-15comparative examples 1-17) As shown in Table 1to Example 1 Basis weightOn the base paper which changed apparent densitythe freeness of pulpthe kind of loading material and quantityan internal agent kindand quantityThe kind and loadings of the kind of paintsthe kind of content and binder and contentand a water resistance-sized agent were changedand recording form B-I which finished smoothness as it had been 27 to 30 seconds was obtained in the same procedure as the recording form A of an example. The loading material used for each recording form is as follows.

recording form B soft coal acid calcium: -- TP121 (Okutama industry)

recording form C kaolin clay: -- AA kaolin (the San-yo clay industry)

recording form D heavy-calcium-carbonate: -- SOFUTON 1800 (Bihoku Funka Kogyo)

Recording-form E soft-coal acid calcium: TP121 (Okutama industry)

Recording-form F soft-coal acid calcium: TP121 (Okutama industry)

recording form G heavy-calcium-carbonate: -- SOFUTON 1800 (Bihoku Funka Kogyo)

Recording-form H soft-coal acid calcium: TP121 (Okutama industry)

recording form I heavy-calcium-carbonate: -- SOFUTON 1800 (Bihoku Funka Kogyo)

[0033]The internal agent used for each recording form is as follows.

recording form B alkyl ketene GAIMA system sizing compound: -- SAIRIN H70 (Kao)

Recording-form C rosin size: Size BAINÉ (Arakawa Chemical Industries)

recording form D alkenyl succinic anhydride system sizing compound: -- phi bulan 81 (a prince -- national)

Recording-form E alkyl-ketene GAIMA system sizing compound: SAIRIN H70 (Kao)

Recording-form F alkyl-ketene GAIMA system sizing compound: SAIRIN H70 (Kao)

recording form G alkenyl succinic anhydride system sizing compound: -- phi bulan 81 (a prince -- national)

Recording-form H alkyl-ketene GAIMA system sizing compound: SAIRIN H70 (Kao)

Recording-form I alkenyl succinic-anhydride system sizing compound: Phi bulan 81 (prince National)

[0034]The paints used for the coating layer of each recording form are as follows.

Recording-form B silica: TOKUSHIRU X37 (Tokuyama Soda)

Recording-form C silica: Ms. KASHIRU P-628 (Mizusawa chemical industry)

Recording-form D silica: Ms. KASHIRU P-78D (Mizusawa chemical industry)

Recording-form E silica: Ms. KASHIRU NP-8 (Mizusawa chemical industry)

Recording-form F silica: TOKUSHIRU X37 (Tokuyama Soda)

Recording-form G silica: Ms. KASHIRU P-78D (Mizusawa chemical industry)

Recording-form H silica: Ms. KASHIRU P-527 (Mizusawa chemical industry)

Recording-form I silica: Ms. KASHIRU P-78D (Mizusawa chemical industry)

[0035]The binder used for the coating layer of each recording form is as follows.

Recording form B silanol group denaturation vinyl alcohol copolymer :P VA2130 (Kuraray)

Recording form C silanol group denaturation vinyl alcohol copolymer :P VA2130 (Kuraray)

Recording form D Polyvinyl alcohol :P VA117 (Kuraray)

Recording form E silanol group denaturation vinyl alcohol copolymer :P VA2130 (Kuraray)

Recording form F silanol group denaturation vinyl alcohol copolymer :P VA2130 (Kuraray)

Recording form G Polyvinyl alcohol :P VA117 (Kuraray)

Recording form H silanol group denaturation vinyl alcohol copolymer :P VA2130 (Kuraray)

Recording form I Polyvinyl alcohol :P VA117 (Kuraray)

[0036]The water resistance-ized agent used for the coating layer of each

recording form is as follows.

Recording form B Aquosity cation polymer :P AS-J11 (Nittobo)

Recording-form C aquosity cation polymer: EBOMIN P1000 (NIPPON SHOKUBAI industry)

Recording-form D aquosity cation polymer: EBOMIN P1000 (NIPPON SHOKUBAI industry)

Recording form E Aquosity cation polymer :P AS-J11 (Nittobo)

Recording form F Aquosity cation polymer :P AS-J11 (Nittobo)

Recording-form G aquosity cation polymer: EBOMIN P1000 (NIPPON SHOKUBAI industry)

Recording form H Aquosity cation polymer :P AS-J11 (Nittobo)

Recording-form I aquosity cation polymer: EBOMIN P1000 (NIPPON SHOKUBAI industry)

[0037]

[Table 1]

[0038]Nexta color and its content among the ink sets A of Example 1 without making it changeAs shown in Table 2ink set B-G and the ink set A to which only solvent composition was changed were suitably combined to the above-mentioned recording formand as were shown in Table 3 and it was shown in Examples 1-19 and Table 4the comparative examples 1-17 were acquired.

[0039]

[Table 2]

[0040]

[Table 3]

[0041]

[Table 4]

[0042]Record evaluation of these examples and a comparative example performed color recording using the ink-jet recording device which has four recording headsblacka cyan colora magenta colorand a yellow colorand has the storage density capability of 12 dots per mmmand showed the result in Table 3. One side evaluated evaluation of the mixed-colors blotwhen one side piled up the solid picture of the ink of the magenta

color of the square which is 1 cm on the solid picture of the cyan color of the square which is 2 cm. Since the color of the lapped part colored in red with subtractive color mixing it considered that the blot in the boundary part of a cyan color and red was a mixed-colors blot checked it visually and wrote the superiority or inferiority by 0 (with no generating of a mixed-colors blot) 0 (very slight mixed-colors blot generating) \*\* (few mixed-colors blot generating) and x (mixed-colors blot generating). Coloring and clear nature checked the color picture visually and wrote the superiority or inferiority by 0 (dramatically good) 0 (good) \*\* (usually) and x (bad). evaluation of definition -- Mincho of eight points -- " -- the character of dark" and "wealth" [ record and ] The intelligibility percent and character grace were judged by viewing and the superiority or inferiority were written by 0 (the intelligibility percent of a character and grace are very good) 0 (the intelligibility percent of a character and grace are good) \*\* (few character crushing \*\*\*\*\*) and x (the character is crushed.). The intensity of the coating layer of a recording form bent the recording form rolled a 2-kg metallic roll to the bend portion and wrote the superiority or inferiority of peeling of the coating layer at that time by 0 (it does not separate at all) 0 (it separates slightly) \*\* (it separates for a while) and x (it separates considerably).

[0043]

[Effect of the Invention] In this invention the above-mentioned composition is adopted a base paper pair is carried out and the degree of size records the coating layer containing the white pigment which has the amount of altitude spare time low and which has high specific surface area in ink with small surface tension on the recording form formed lightweight.

Therefore the recording form which there is no mixed-colors blot and enabled formation of the recorded image excellent in coloring clear nature and definition and was excellent also in the intensity of a coating layer can be provided now.

---

#### WRITTEN AMENDMENT

---

[Written amendment]

[Filing date] January 25 Heisei 5

[Amendment 1]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended]0003

[Method of Amendment]Change

[Proposed Amendment]

[0003]In order to solve these faults the recording form which carried out coating of the coating layer which has high ink absorbency on the substrate of the degree of high size so much is indicated by JP58-72495A for example. However in such a recording form in order to raise ink absorbency the paint ratio in a coating layer is made high appearance is presented as a different feel what is called from regular papers such as a copy paper which also needs to increase a coating amount and has it in an office etc. and a print sheet of non-coating and regular paper nature is not provided. When notes of a pencil etc. is taken by pens and pencils with a hard writing portions since the intensity of a coating layer is weak in deleting a coating layer and fully being unable to write down Powder omission was produced by bending or friction as a result it adhered to the running roll of the paper and there was a fault of having produced a poor run or producing blinding of a head.



(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-254239

(43)公開日 平成5年(1993)10月5日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

B 4 1 M 5/00

識別記号

庁内整理番号

B 8305-2H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全12頁)

(21)出願番号

特願平4-52589

(22)出願日

平成4年(1992)3月11日

(71)出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂三丁目3番5号

(72)発明者 松田 司

神奈川県海老名市本郷2274番地 富士ゼロックス株式会社海老名事業所内

(72)発明者 細井 清

神奈川県海老名市本郷2274番地 富士ゼロックス株式会社海老名事業所内

(72)発明者 橋本 健

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業所内

(74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 インクジェット用記録紙及び記録方法

(57)【要約】

【目的】 水性インクでインクジェット記録する際に、カラー画像の発色、鮮明性、解像性及びインクの吸収性に優れたインクジェット用記録紙、並びに、インクジェット記録方法を提供しようとするものである。

【構成】 基紙の少なくとも片面に塗工層を設けたインクジェット用記録紙において、該基紙は見掛け密度が0.60~0.75g/cm<sup>3</sup>で、かつ、ステキヒストサイズ度が2~18秒であり、該塗工層はBET比表面積が100~400m<sup>2</sup>/gである白色顔料を好ましくは50~85重量%含有する塗工剤の量を2~10g/m<sup>2</sup>の範囲で塗工したことを特徴とするインクジェット用記録紙、及び、該インクジェット用記録紙に、20℃における表面張力が40dyn/cm以下である水性インクで記録することを特徴とするインクジェット記録方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基紙の少なくとも片面に塗工層を設けたインクジェット用記録紙において、該基紙は見掛け密度が $0.60 \sim 0.75 \text{ g/cm}^3$ で、かつ、ステキヒストサイズ度が $2 \sim 18$ 秒であり、該塗工層はBET比表面積が $100 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ である白色顔料を含有する塗工剤を $2 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の範囲で塗工したことを特徴とするインクジェット用記録紙。

【請求項2】 上記塗工剤中の白色顔料の含有量を $50 \sim 85$ 重量%としたことを特徴とする請求項1記載のインクジェット用記録紙。

【請求項3】 請求項1又は2記載のインクジェット用記録紙に、 $20^\circ\text{C}$ における表面張力が $40 \text{ dyn/cm}$ 以下である水性インクで記録することを特徴とするインクジェット記録方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、水性インクでインクジェット記録する際に、カラー画像の発色、鮮明性、解像性及びインクの吸収性に優れたインクジェット用記録紙、並びに、インクジェット記録方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 水性インクを用いるインクジェット記録において、記録紙は、インクの速やかな吸収と、インク中の色材の記録紙上での発色並びにその鮮明性、解像性などの特性が求められている。従来、このような特性を持たせるために、いくつかの記録紙が提案されている。特公昭60-27588号公報には、無サイズ紙に塗工層を設けず、インク吸収性を向上させた記録紙が開示されている。しかし、このような記録紙は、インクの吸収性は速いものの、紙中深くまでインクが浸透するため、インクの発色が悪く、濃度が上がらない。また、用紙の平面方向への浸透も速いため、ドットが大きくなり高解像度を得ることができないという欠点があり、さらに、繊維に沿ったしみ（フェザリングという）の発生により画像品位が低下するという欠点があった。

【0003】 これらの欠点を解決するため、高サイズ度の基材上に高インク吸収性を有する塗工層を多量に塗工した記録紙が、例えば特開昭58-27588号公報に開示されている。しかし、このような記録紙では、インク吸収性を上げるために、塗工層内の顔料比率を高くし、塗工量も多くする必要があり、オフィス等にあるコピー用紙、非塗工の印刷用紙等のいわゆる普通紙とは、異なる感触と見た目を呈し、普通紙性を具備しない。また、鉛筆など、筆記部分が堅い筆記具で筆記すると、塗工層が削られ、十分に筆記できなかつたり、塗工層の強度が弱いために、折り曲げや摩擦により粉落ちを生じ、その結果、用紙の走行ロールに付着して走行不良を生じたり、ヘッドの目詰まりを生ずるという欠点があった。

【0004】 さらにこれらの欠点を解消するために、特

開昭63-1583号公報では、塗工層を薄くし、基材のステキヒストサイズ度を5秒以下とし、空隙率を50%以下にして密度を高く設定し、填料配合率を特定した記録紙が提案されている。また、特開平2-16079号公報では、インク受容層表面の粗さ指数を $10 \text{ ml/m}^2$ 以上とし、インク受容層表面のベック平滑度を20秒以下とした記録紙が提案されている。しかしながら、特開昭63-1583号公報の記録紙は、インクの吸収性は優れているが、カラー記録をするときに基紙の空隙が少ないため、インクの隣接する色間の境界部や異なる色の重なり部分においてインクの溢れだしによる混色しみが生ずる。また、特開平2-16079号公報の記録紙は、微量塗工でインク受容層表面を粗くすることにより混色しみの改善を試みているが、特に、高速、高密度記録では、1色目を印字してから2色目を印字するまでの時間が短く、単位面積当たりのインク量も多いところから、表面を粗くしただけでは混色しみを十分に改善できないばかりでなく、表面を粗くしたために凹部にインクが流れ込み、インクドロップの紙表面における拡がり不均一となり、画像の品位を低下させるという欠点があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明は、上記の欠点を解消し、高速、高密度のカラー記録における混色しみを無くし、発色、鮮明性、解像性にも優れた高品質の画像形成を可能とするインクジェット用記録紙、及び、記録方法を提供しようとするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、基紙の少なくとも片面に塗工層を設けたインクジェット用記録紙において、該基紙は見掛け密度が $0.60 \sim 0.75 \text{ g/cm}^3$ で、かつ、ステキヒストサイズ度が $2 \sim 18$ 秒であり、該塗工層はBET比表面積が $100 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ である白色顔料を含有する塗工剤を $2 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の範囲で塗工したことを特徴とするインクジェット用記録紙、及び、上記インクジェット用記録紙に、 $20^\circ\text{C}$ における表面張力が $40 \text{ dyn/cm}$ 以下である水性インクで記録することを特徴とするインクジェット記録方法である。

## 【0007】

【作用】 本発明者等は、上記の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、インクジェット用記録紙の基紙については、基紙の空隙構造が特に混色しみにおいて重要であり、一定量以上の空隙を基紙内部に確保することが必要であることを見いだした。そして、基紙の少なくとも片面に設けた塗工層の材料及び構造により、インクで形成されるドットの形状、大きさ、画像の濃度などが影響を受け、画像の発色、鮮明性、解像性が左右されることを見いだした。また、カラー記録を行うときには、特定の水性インクを用いることにより、混色しみの発生を

抑えて一層優れた高品位の画像を得ることができることを見いだした。

【0008】即ち、本発明は、見掛け密度が $0.60 \sim 0.75 \text{ g/cm}^3$ で、かつ、ステキヒストサイズ度が $2 \sim 18$ 秒である基紙の少なくとも片面に対し、BET比表面積が $100 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ である白色顔料を含有する塗工剤、好ましくは白色顔料の含有量が $50 \sim 85$ 重量%である塗工剤の量を $2 \sim 10 \text{ g/m}^2$ で塗工した記録紙を用いることにより、記録ヘッドから噴射されるインクが、まず初めに塗工層の高比表面積を有する白色顔料の空隙にインク中の染料が効果的に捕捉され、鮮やかな発色と適度のドットの拡がりを呈することになる。さらに、見掛け密度が低い基紙の多量の空隙の毛細管引力でインク溶媒が急激に吸収される。そして、基紙内部の空隙量も多いため、ベタ画像のような単位面積当たりのインク量が多い場合や、2色のインクによるベタ画像の重ね記録の場合においても、塗工層へのインクの溢れだしがなく、シャープで解像性に優れ、かつ異なる2色の境界部や重ね合わせ部分での混色混濁の無い高品位の画像を得ることができる。その上、 $20^\circ\text{C}$ の表面張力が $40 \text{ dyne/cm}$ 以下のインクを用いて上記の記録紙に記録すると、インクの基紙への濡れ性がさらに良好となるため、基紙へのインクの吸収速度が一層向上し、混色混濁の無い、解像性、発色に優れた高品位の画像を得ることができる。また、塗工層の塗工剤量が $2 \sim 10 \text{ g/m}^2$ と軽量であるため、塗工層の強度に優れ、見た目も感触もともに普通紙に近い記録紙を得ることができる。

【0009】本発明の記録紙に使用する基紙は、JIS P 8118による見掛け密度を $0.60 \sim 0.75 \text{ g/cm}^3$ の範囲で調製する必要がある、 $0.65 \sim 0.73 \text{ g/cm}^3$ の範囲が好ましい。見掛け密度が $0.75 \text{ g/cm}^3$ を越えると基紙の内部にインクを吸引するための空隙が少なくなり、色重ね部分及び隣接する色の境界部分に混色混濁が発生する。また、見掛け密度が $0.60 \text{ g/cm}^3$ を下回ると基紙を構成する繊維間の結合面積を低下させて基紙の強度を低下させ、記録紙の搬送時に紙送りロールとの摩擦により紙むけのような現象を引き起こしたり、インクが基紙の空隙に十分吸引されすぎて裏うつりを生ずる。

【0010】かかる基紙の見掛け密度を得るために、基紙の坪量を $50 \sim 100 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $60 \sim 90 \text{ g/m}^2$ とし、基紙の紙厚を $65 \sim 150 \mu\text{m}$ 、好ましくは $80 \sim 140 \mu\text{m}$ となるように抄造する。そして、J. TAPPI紙パルプ試験方法No. 48-85に準拠した水銀圧入法での基紙の単位面積を当たり空隙容量を $37 \text{ ml/m}^2$ 以上、好ましくは $40 \text{ ml/m}^2$ 以上となるように坪量、紙厚を調製することが望しい。水銀圧入法での基紙の単位面積を当たり空隙容量が $37 \text{ ml/m}^2$ を下回ると、混色混濁が発生するため好まし

くない。また、紙厚が $150 \mu\text{m}$ を越えると、紙のこわさが大きくなるため座屈力が増し、記録装置内での搬送時にトラブルとなる。さらに、紙厚が $65 \mu\text{m}$ を下回ると、裏うつりを生じて好ましくない。

【0011】また、基紙のJIS P 8122のステキヒストサイズ度は $2 \sim 18$ 秒、好ましくは $5 \sim 15$ 秒とする。ステキヒストサイズ度が $18$ 秒を越えると、基紙内の空隙が多いが、短時間で多量のインクを吸引することができず、混色混濁が発生する。ステキヒストサイズ度が $2$ 秒を下回ると、裏うつりや、基紙内のインクの吸収領域が大きくなり、基紙が膨潤して記録ヘッドと記録紙が接触するため、接触による汚れが発生する。また、記録紙に付着したインクが乾燥してカックルと呼ばれる紙しわが顕著になり好ましくない。

【0012】本発明の基紙に使用するパルプは、特に限定されるものではなく、広葉樹晒クラフトパルプ(LBKP)、針葉樹晒クラフトパルプ(LUKP)等の化学パルプ、グランドパルプ(GP)、サーモメカニカルパルプ(TMP)等の高収率パルプ、古紙パルプ、さらには綿パルプ等の非木材パルプなどを利用できる。また、目的に応じて合成繊維、ガラス繊維等を混合することも可能である。これらのパルプのろ水度は、見掛け密度が $0.60 \sim 0.75 \text{ g/cm}^3$ である基紙を得るために、JIS P 8121による測定法で $350 \sim 750 \text{ ml C. S. F}$ の範囲、好ましくは $400 \sim 700 \text{ ml C. S. F}$ の範囲になるように調製する。 $350 \text{ ml C. S. F}$ を下回ると高密度の紙になり、見掛け密度が $0.75 \text{ g/cm}^3$ 以下の基紙を得ることが困難であり、 $750 \text{ ml C. S. F}$ を越えると極端に紙力が低下するため好ましくない。

【0013】基紙に充填する填料としては、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、タルク、カオリンクレー、二酸化チタン、ゼオライト、ホワイトカーボン等の白色填料を使用することができる。基紙への含有量は、基紙の空隙を増加させ、不透明性を向上させるために、 $5$ 重量%以上、好ましくは $10$ 重量%以上含有させる。なお、 $30$ 重量%を越えて充填すると、基紙の強度を低下させ、紙粉の発生が顕著になるため、 $5 \sim 30$ 重量%、好適には $10 \sim 25$ 重量%含有させることが望ましい。

【0014】また、基紙の抄紙法は、酸性抄紙、中性抄紙のいずれでもよいが、抄紙法に応じて上記填料を選択する必要がある。インク中の色材、特に染料の発色、画像の耐候性の観点から、中性抄紙法が望ましい。なお、基紙には、必要に応じて歩留向上剤、紙力向上剤や、画像の耐水性を付与するためにカチオン化ポリマー等を添加してもよい。

【0015】本発明の記録紙は、上記の基紙に対し、BET法による比表面積が $100 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にある白色顔料を主原料として含む塗工剤を基紙の少な

くとも片面に $2\sim 10\text{ g/m}^2$ で塗工したものである。高吸収性の基紙を用いる場合は、塗工層が $2\sim 10\text{ g/m}^2$ と軽量であるため、塗工層に使用する顔料は高い比表面積を有する微粒子を用い、塗工層中の含有量を少なくとも50重量%以上とすることが好ましい。

【0016】即ち、本発明で使用する塗工剤用顔料としては、BET比表面積が $100\sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $200\sim 350\text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒子径が $2\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ である白色顔料が使用される。具体的には、非晶質のシリカ、アルミナ等が挙げられるがこの限りではない。上記の顔料は塗工層中に50～85重量%、好ましくは60～80重量%含有するのが望ましい。顔料のBET比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ を下回ると、インク中の染料を塗工層の顔料で捕捉する量が少なくなり、画像濃度が低下するとともに、塗工層でのインクの吸収速度も低下するため、混色込みが発生するので好ましくない。また、顔料のBET比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上になると、インクの発色が良好となり、混色込みも全く見られなくなる。しかし、 $350\text{ m}^2/\text{g}$ を越えると、顔料の硬度が徐々に柔らかくなり、 $400\text{ m}^2/\text{g}$ を越えると、極度に柔らかくなるので、鉛筆などの筆記が困難となる。

【0017】顔料の平均粒子径 $2\text{ }\mu\text{m}$ を下回ると鉛筆などの筆記が困難になり、 $15\text{ }\mu\text{m}$ を越えると、塗工層表面の2次元幾何学構造の影響、即ち、顔料の表面に沿ったインクの流れの影響により、ドットの形状が不均一になったり、混色込みを発生させる。基紙の見掛け密度が $0.60\sim 0.75\text{ g/cm}^3$ 、ステキヒストサイズ度が $2\sim 18$ 秒でBET比表面積が $100\sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ である顔料を含有する塗工剤が $2\sim 10\text{ g/m}^2$ で塗工されていても、塗工層内の顔料含有量が50重量%を下回ると、顔料のBET比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ を下回る場合と同様の悪影響、即ち、混色にじみや画像濃度の低下を生ずる。顔料含有量が85重量%を越えると、塗工層の強度が低下し、粉落ち、鉛筆等の筆記が困難になり、好ましくない。なお、非晶質シリカなどに対し、耐水性、耐光性等を付与するためにCa, Al, Mg等のカチオン性を有する金属イオンで修飾することも可能である。

【0018】塗工層に使用するバインダーとしては、完全けん化ポリビニルアルコール、部分けん化ポリビニルアルコール、シラノール基変性ビニルアルコール共重合体等のポリビニルアルコール誘導体；カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等のセルロース誘導体；ポリビニルピロリドン、酸化澱粉、変性澱粉、ゼラチン、カゼイン、アクリル酸系重合体などの水溶性高分子を1種または2種以上組み合わせて使用することができる。さらに、酢酸ビニルエマルジョン、SBRラテックス、アクリル系エマルジョン等の水分散系高分子を目的に応じ

て混合してもよい。好ましくは、完全けん化ポリビニルアルコール、部分けん化ポリビニルアルコール、シラノール基変性ビニルアルコール共重合体等のポリビニルアルコール系高分子が、インク吸収性及び塗工層の強度の観点から好ましく、さらに、シラノール基変性ビニルアルコール共重合体を使用すると、塗工層の強度がさらに向上するため、染料を捕捉するための顔料の含有量を増加させることが可能となるので最も好ましい。

【0019】その他、塗工層の水溶性インク画像の耐水性を付与する目的で、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン塩等のアミン系高分子や、そのアンモニウム塩及びアクリル系化合物とアンモニウム塩との共重合体などのカチオン性水性高分子や、水溶性金属塩を1種または2種以上組み合わせ使用することができる。さらに、必要に応じて、蛍光増白剤、界面活性剤、防カビ剤、分散剤などを含有させることもできる。

【0020】上記の塗工剤は、 $2\sim 10\text{ g/m}^2$ 、好ましくは $5\sim 8\text{ g/m}^2$ の範囲で塗工するが、 $2\text{ g/m}^2$ を下回ると、記録紙表面に部分的に繊維がでるため、インクドットの形状が不均一になり易く、 $10\text{ g/m}^2$ を上回ると、塗工層の強度が低下して普通紙性が損なわれ易くなる。

【0021】さらに、本発明の記録紙は、ドットの形状を真円に近くし、ざらつきの少ないドットにするため、記録紙の表面を必要に応じてスーパーカレンダー等の処理により、基紙の見掛け密度を $0.60\sim 0.75\text{ g/cm}^3$ に入る範囲においてベック平滑度を25秒以上に仕上げるのが好ましい。

【0022】本発明の記録方法は、上記の特定記録紙に従来の水性インクで記録するもので、カラー記録を行うときにも混色込みの発生を抑えることができ、発色、鮮明性、解像性に優れた画像を得ることができる。特に、本発明の記録方法では、上記の特定記録紙に対し、 $20^\circ\text{C}$ における表面張力が $40\text{ dyne/cm}$ 以下の水性インクで記録することにより、上記の記録方法より一層優れた高品位の画像を得ることができる。即ち、噴射されるインクが記録紙の塗工層を通過して基紙に吸引されるが、塗工層を通過する際にインクの染料が高比表面積を有する顔料に効果的に捕捉され、その後、低表面張力のインクは空隙が多く、吸引力の大きな基紙に瞬時に吸引される。したがって、2色以上のベタ画像を重ねる場合や、隣接する2色のベタ画像の境界部でのインクの溢れだしによる混色込みを防止することができる。また、基紙へのインクの吸収が速いため、塗工紙中でのインクの広がりを抑えることができ、解像度の高いシャープな画像を得ることができる。

【0023】この記録方法に用いる水性インクの染料としては、従来公知の水溶性の酸性染料、直接染料、塩基性染料、反応性染料、食用染料等を挙げることができる。これらの染料はインク中に0.5～15重量%、好

ましくは1~10重量%含有させることができる。また、必要に応じて、分散染料、顔料着色ポリマー、ワックス等を色材として用いてもよい。水性インクの溶媒は、脱イオンした水を主溶媒とすることが好ましい。また、記録ヘッドノズルでの乾燥防止を主目的として保湿剤を含有させることが好ましく、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール等の多価アルコール等を使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0024】上記水性インクの表面張力は、溶媒中に表面張力調整剤を添加して、20℃において40dyn/cm以下に調整する必要があるが、好ましくは25~40dyn/cm、さらに好ましくは30~40dyn/cmに調整する。20℃におけるインクの表面張力が40dyn/cmを越えると、混色滲みが見られるようになり、30dyn/cmを下回ると、インクのプリントヘッドからの吐出が不安定になり易くプリントヘッドの選択幅が狭くなり、さらに25dyn/cmを下回ると、多くの場合インクプリントヘッドからの吐出不良が発生するため好ましくない。

【0025】インクの表面張力を調整するためには、種々の表面張力調整剤を使用することができる。例えば、①高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルエーテル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、高級アルコールエチレンオキシサイド付加物のリン酸エステル等のアニオン界面活性剤類；アミン塩型、第4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤類；アミノ酸型、ベタイン型両性界面活性剤類；高級アルコールエチレンオキシサイド付加物、アルキルフェノールエチレンオキシサイド付加物、脂肪酸エチレンオキシサイド付加物、高級脂肪酸アミン及び脂肪酸アミドのエチレンオキシサイド付加物、グリセリン及びペンタエリスリットの脂肪酸エステル、ショ糖の脂肪酸エステル、脂肪酸アルカノールアミド、酸化エチレン・酸化プロピレンブロック共重合体等の非イオン界面活性剤類；さらに、シリコン系、フッ素系のイオン性及び非イオン性の界面活性剤類を挙げることができる。

【0026】②通常、界面活性剤としては分類されないが、弱界面活性性能を有すると考えられる、水溶性若しくは親水性基を有する物質も使用することができ、例えば、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等多価アルコール類のアルキルもしくはアルキルフェニル等のエーテル類；炭酸エチレン、炭酸プロピレン、乳酸エステル等の酸誘導体類；イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、ペンタノール類、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール等のアルコール類などを挙げる

ことができるが、これらに限定されるものではない。

【0027】プリントヘッドからインク液滴として吐出されるインクは、紙と接触して記録紙中に浸透してインク滴の表面積は急激に増加する。したがって、インク調整時にインクの表面張力を40dyn/cm以下に調整しても、インクが記録紙に浸透する際の、インクと記録紙の界面におけるインクの表面張力が実効的に40dyn/cmを越えると、本発明の効果が減少する。本発明の効果を十分に発揮するためには、インクが記録紙に浸透する際にも、インクと記録紙の界面におけるインクの表面張力が実効的に40dyn/cm以下を維持し続けるように調整することが望ましい。インクが記録紙中に浸透する際のインクと記録紙の界面における実効インク表面張力を測定することは困難であるが、次の例により理解できる。一般に界面活性剤をインクに添加すると、界面活性剤の添加濃度がその臨界ミセル濃度(c.m.c.)以上ではインクの表面張力は一定となる。しかしながら、界面活性剤濃度が臨界ミセル濃度(c.m.c.)以上の条件で同じ表面張力を有するインクでも界面活性剤の濃度が低いインクより、界面活性剤の濃度が高いインクの方が本発明の効果が十分に達成される。この効果は上記のメカニズムで説明することができる。

【0028】界面活性剤を過剰に添加すると、気泡、吐出不良、画像の過度の広がりによる低解像化、記録紙中への高浸透によるインクの裏抜けや、低発色濃度といった2次障害を発生するので、表面張力調整剤の添加濃度は慎重に設定する必要があるが、その化学構造によって効果が異なるため、添加濃度を一律に規定することが難しい。通常は、上記の表面張力調整剤①群の物質を使用する場合はインク中に約0.1~5重量%、好ましくは約0.8~2.0重量%添加すると良好な結果が得られる。また、表面張力調整剤②群の物質を使用する場合はインク中に約1~40重量%、好ましくは約2~15重量%添加するのが有効である。表面張力調整剤①群、若しくは、②群の物質の中で2種以上組み合わせたり、両群の物質を併用してもよいが、その場合は上記の添加濃度に準拠して設定することができる。

【0029】本発明の記録方法に用いるインクは、上記の成分以外に、防カビ剤、粘度調整剤、PH調整剤等を含有してもよい。インクの粘度は特に限定されないが、インクの吐出安定性及び画質の観点から、20℃における粘度が1~8cp、特に1~5cpであることが好ましい。このようなインクは、本発明の記録紙に印字することにより、良好な画像を形成できると同時に、富士ゼロックス社製L紙等の電子写真用転写紙等の普通紙にベタ画像(1cm×1cm)を記録する場合にもインクの乾燥時間は約10秒以下となる。

【0030】

【実施例】以下、実施例及び比較例によって、本発明をより詳細に説明するが、これらの重量部により限定され

るものではない。

(実施例1) 基紙のバルブは、ろ水度590ml C. S. F. まで叩解したLBKPを使用し、填料は、重質炭酸カルシウム(ソフトン1200: 備北粉化工業社製)を15重量%含有させ、さらに、サイズ剤としてアルケニル無水コハク酸(ファイブラン81: 王子ナショナル社製)を0.04重量%含有させ、サイズ剤の定着剤として、カチオン化でんぷん(Cate15: 王子ナショナル社製)を0.8重量%含有させた。このようにして得た紙料を用い、坪量が75g/m<sup>2</sup>、見掛け密度が0.65g/cm<sup>3</sup>となるように抄紙して基紙とし(インクセットA)

#### 染料

黒インク	C.I Direct Black 154: 表面張力37dyn/cm	2.5重量%
シアンインク	C.I Acid Blue 9: 表面張力38dyn/cm	2.5重量%
マゼンタインク	C.I Direct Red 227: 表面張力37dyn/cm	2.5重量%
イエローインク	C.I Direct Yellow 86: 表面張力36dyn/cm	2.5重量%

溶媒(黒、シアン、マゼンダ、イエローインク共通)

水	77重量%
エチレングリコール	12重量%
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	8.5重量%

#### 表面張力

黒インク	37dyn/cm
シアンインク	38dyn/cm
マゼンタインク	37dyn/cm
イエローインク	36dyn/cm

【0032】(実施例2~15、比較例1~17) 実施例1に対し、表1に示すように坪量、見掛け密度、バルブのろ水度、填料の種類及び量、内添剤種類及び量を変更した基紙上に、顔料の種類及び含有量、バインダーの種類及び含有量、耐水化剤の種類及び配合量を変更して平滑度を27~30秒となるように仕上げた記録紙B~Iを実施例の記録紙Aと同様の手順で得た。なお、各記録紙に使用した填料は次のとおりである。

記録紙B 軟質炭酸カルシウム: TP121 (奥多摩工業)

記録紙C カオリンクレー: AAカオリン (山陽クレイ工業)

記録紙D 重質炭酸カルシウム: ソフトン1800 (備北粉化工業)

記録紙E 軟質炭酸カルシウム: TP121 (奥多摩工業)

記録紙F 軟質炭酸カルシウム: TP121 (奥多摩工業)

記録紙G 重質炭酸カルシウム: ソフトン1800 (備北粉化工業)

記録紙H 軟質炭酸カルシウム: TP121 (奥多摩工業)

記録紙I 重質炭酸カルシウム: ソフトン1800 (備北粉化工業)

た。この基紙上に合成非晶質シリカ微粒子(BET比表面積300m<sup>2</sup>/gのミズカシルP-78D: 水沢化学工業社製)を70重量%含み、バインダーとして、完全けん化されたポリビニルアルコール(PVA117: クラレ社製)を25重量%含み、耐水化剤として、水性のカチオン性ポリマー(エボミンP1000: 日本触媒工業社製)を5重量%含有する塗工剤を8g/m<sup>2</sup>となるように塗工した。その後、記録紙の塗工面のベック平滑度が28秒となるように仕上げて記録紙Aを得た。

【0031】この記録紙を用い、次に示すインクでカラー記録試験を行った。記録評価結果は表3に示した。

【0033】また、各記録紙に使用した内添剤は次のとおりである。

記録紙B アルキルケテンガイマー系サイズ剤: サイリオンH70 (花王)

記録紙C ロジンサイズ: サイズバインE (荒川化学工業)

記録紙D アルケニル無水コハク酸系サイズ剤: ファイブラン81 (王子ナショナル)

記録紙E アルキルケテンガイマー系サイズ剤: サイリオンH70 (花王)

記録紙F アルキルケテンガイマー系サイズ剤: サイリオンH70 (花王)

記録紙G アルケニル無水コハク酸系サイズ剤: ファイブラン81 (王子ナショナル)

記録紙H アルキルケテンガイマー系サイズ剤: サイリオンH70 (花王)

記録紙I アルケニル無水コハク酸系サイズ剤: ファイブラン81 (王子ナショナル)

【0034】各記録紙の塗工層に使用した顔料は次のとおりである。

記録紙B シリカ: トクシールX37 (徳山曹達)

記録紙C シリカ: ミズカシルP-628 (水沢化学工業)

記録紙D シリカ: ミズカシルP-78D (水沢化学工

業)

記録紙E シリカ：ミズカシルNP-8 (水沢化学工業)

記録紙F シリカ：トクシールX37 (徳山曹達)

記録紙G シリカ：ミズカシルP-78D (水沢化学工業)

記録紙H シリカ：ミズカシルP-527 (水沢化学工業)

記録紙I シリカ：ミズカシルP-78D (水沢化学工業)

【0035】各記録紙の塗工層に使用したバインダーは次のとおりである。

記録紙B シラノール基変性ビニルアルコール共重合体：PVA2130 (クラレ)

記録紙C シラノール基変性ビニルアルコール共重合体：PVA2130 (クラレ)

記録紙D ポリビニルアルコール：PVA117 (クラレ)

記録紙E シラノール基変性ビニルアルコール共重合体：PVA2130 (クラレ)

記録紙F シラノール基変性ビニルアルコール共重合体：PVA2130 (クラレ)

記録紙G ポリビニルアルコール：PVA117 (クラレ)

記録紙H シラノール基変性ビニルアルコール共重合体：PVA2130 (クラレ)

記録紙I ポリビニルアルコール：PVA117 (クラレ)

【0036】各記録紙の塗工層に使用した耐水化剤は次のとおりである。

記録紙B 水性カチオンポリマー：PAS-J11 (日東紡)

記録紙C 水性カチオンポリマー：エボミンP1000 (日本触媒工業)

記録紙D 水性カチオンポリマー：エボミンP1000 (日本触媒工業)

記録紙E 水性カチオンポリマー：PAS-J11 (日東紡)

記録紙F 水性カチオンポリマー：PAS-J11 (日東紡)

記録紙G 水性カチオンポリマー：エボミンP1000 (日本触媒工業)

記録紙H 水性カチオンポリマー：PAS-J11 (日東紡)

記録紙I 水性カチオンポリマー：エボミンP1000 (日本触媒工業)

【0037】

【表1】

	実 施 例				比 較 例				
	記録紙A	記録紙B	記録紙C	記録紙D	記録紙E	記録紙F	記録紙G	記録紙H	記録紙I
坪量 (g/m <sup>2</sup> )	75	70	80	75	70	68	74	70	75
厚さ (μm)	115	100	109	115	100	87	90	100	115
見掛け密度	0.65	0.70	0.75	0.65	0.70	0.78	0.82	0.70	0.65
空隙容積 (ml/m <sup>2</sup> )	47	42	39	47	42	30	29	42	47
パルプろ水度 (ml, CSF)	LBKP, 590	LBKP, 500	LBKP, 480	LBKP, 590	LBKP, 500	LBKP, 370	LBKP, 340	LBKP, 500	LBKP, 590
填料含有量 (%)	15	13	10	15	13	13	15	13	15
内添剤 剤含有量 (%)	0.04	0.04	0.1	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.09
スリットサイズ 度 (秒)	8	10	2	18	10	8	7	10	25
顔料BET 比表面積	300	320	140	300	100	320	300	50	300
顔料含有量 (%)	70	72	67	70	72	72	70	72	70
UV-9 含有量 (%)	25	23	28	25	23	23	25	23	25
耐水化剤量 (%)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
塗工剤量 (g/m <sup>2</sup> )	8	6	5	8	6	6	8	6	8

【0038】次に、実施例1のインクセットAのうち、染料及びその含有量は変化させずに、表2に示すように溶媒組成のみを変化させたインクセットB～G並びにインクセットAを上記の記録紙に対して適宜組み合わせ、

表3に示すように実施例1～19及び表4に示すように比較例1～17を得た。

【0039】

【表2】



	溶媒／含有量 (重量%)	表面張力 (dyn/cm)
インクセットA	水 (77)	黒インク 37
	エチレングリコール (12)	シアソインク 38
	ジエチレングリコールモノブチル	マゼンダインク 37
	エーテル (8.5)	イエローインク 36
インクセットB	水 (77)	黒インク 54
	ジエチレングリコール (20.5)	シアソインク 53
		マゼンダインク 55
		イエローインク 52
インクセットC	水 (73)	黒インク 32
	ジエチレングリコール (20)	シアソインク 31
	イソプロピルアルコール (3.5)	マゼンダインク 32
	アルキルナフタレンスルホン 酸Na (1)	イエローインク 31
インクセットD	水 (85)	黒インク 33
	グリセリン (10.5)	シアソインク 34
	ノニルフェノールエチレンオキサイド	マゼンダインク 35
	付加物 (2)	イエローインク 33
インクセットE	水 (75)	黒インク 35
	ジエチレングリコール (20.5)	シアソインク 34
	酸化エチレン酸化プロピレンポ	マゼンダインク 35
	ロック 共重合体 (2)	イエローインク 34
インクセットF	水 (69)	黒インク 27
	エチレングリコール (25)	シアソインク 26
	トリエタノールアミン (2)	マゼンダインク 27
	スルホコハク酸ジ-2-エチルヘキシル	イエローインク 27
	エステルナトリウム塩 (1.5)	
インクセットG	水 (77)	黒インク 42
	ジエチレングリコール (10.2)	シアソインク 43
	グリセリン (10)	マゼンダインク 42
	酸化エチレン酸化プロピレンポ	イエローインク 43
	ロック 共重合体 (0.3)	

【0040】

【表3】

	記録紙	インク セット	混色 滲み	発色 鮮明性	解像性	塗工層 強度	総 合
実1	A	A	◎	◎	◎	○	○
実2	A	B	△～○	◎	○	○	○
実3	A	C	◎	◎	◎	○	○
実4	A	E	◎	◎	◎	○	○
実5	A	F	◎	◎	◎	○	○
実6	A	G	△～○	◎	◎	○	○
実7	B	A	◎	◎	◎	◎	◎
実8	B	B	○	◎	○	◎	○
実9	B	C	◎	◎	◎	◎	◎
実10	B	D	◎	◎	◎	◎	◎
実11	B	G	○	◎	◎	◎	○
実12	C	A	○	○	○	◎	○
実13	C	B	△	○	○	◎	○～△
実14	C	D	○	○	○	◎	○
実15	C	G	△～○	○	○	◎	○
実16	D	B	△	○	○	◎	○～△
実17	D	E	○	○	○	◎	○
実18	E	B	△	○	○	◎	○～△
実19	E	D	○	○	○	◎	○

【0041】

【表4】

	記録紙	インク セット	混色 滲み	発色 鮮明性	解像性	塗工層 強度	総 合
比 1	F	A	×～△	◎	◎	◎	×～△
比 2	F	B	×	◎	◎	◎	×
比 3	F	C	×～△	◎	◎	◎	×～△
比 4	F	D	×～△	◎	◎	◎	×～△
比 5	F	G	×	◎	◎	◎	×
比 6	G	A	×	○	○	○	×
比 7	G	B	×	○	△	○	×
比 8	G	C	×	○	○	○	×
比 9	G	F	×～△	○	○	○	×～△
比 10	H	A	×	△	×	◎	×
比 11	H	B	×	△	×	◎	×
比 12	H	C	×～△	△	×	◎	×
比 13	H	D	×	△	×	◎	×
比 14	H	G	×	△	×	◎	×
比 15	H	E	×	△	×	◎	×
比 16	I	C	×～△	○	○	○	×～△
比 17	I	F	×～△	○	○	○	×～△

【0042】これらの実施例及び比較例の記録評価は、黒色、シアン色、マゼンダ色、イエロー色の4個の記録ヘッドを有し、1mm当りに12ドットの記録密度能力を有するインクジェット記録装置を使用してカラー記録を行い、その結果を表3に示した。混色滲みの評価は、一辺が2cmの正方形のシアン色のベタ画像上に、一辺が1cmの正方形のマゼンダ色のインクのベタ画像を重ねることにより評価した。重なり部分の色は、減法混色により赤色に発色するので、シアン色と赤色の境界部における滲みを混色滲みとみなして目視で確認し、その優劣を◎（混色滲みの発生なし）、○（ごく僅かの混色滲み発生）、△（少し混色滲み発生）、×（混色滲み発生）で表記した。発色、鮮明性は、目視でカラー画像を確認し、その優劣を◎（非常に良い）、○（良い）、△（普通）、×（悪い）で表記した。解像性の評価は、8ポイントの明朝体で「濃」と「富」の文字を記録し、その了解度、文字品位を目視により判定し、その優劣を

◎（文字の了解度、品位ともに非常に良い）、○（文字の了解度、品位ともに良い）、△（少し文字つぶれている）、×（文字がつぶれている。）で表記した。記録紙の塗工層の強度は、記録紙を折り曲げ、その折り曲げ部分に2kgの金属ロールを転がし、その時の塗工層の剥がれの優劣を◎（全く剥がれない）、○（わずかに剥がれる）、△（少し剥がれる）、×（かなり剥がれる）で表記した。

#### 【0043】

【発明の効果】本発明は、上記の構成を採用し、サイズ度が低く高空隙量を有する基紙対し、高比表面積を有する白色顔料を含有する塗工層を軽量に設けた記録紙に、表面張力の小さいインクで記録することにより、混色滲みが無く、発色、鮮明性、解像性に優れた記録画像の形成を可能とし、かつ、塗工層の強度にも優れた記録紙を提供することができるようになった。

## 【手続補正書】

【提出日】平成5年1月25日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0003】これらの欠点を解決するため、高サイズ度の基材上に高インク吸収性を有する塗工層を多量に塗工した記録紙が、例えば特開昭58-72495号公報に開示されている。しかし、このような記録紙では、イン

ク吸収性を上げるために、塗工層内の顔料比率を高くし、塗工量も多くする必要があり、オフィス等にあるコピー用紙、非塗工の印刷用紙等のいわゆる普通紙とは、異なる感触と見た目を呈し、普通紙性を具備しない。また、鉛筆など、筆記部分が堅い筆記具で筆記すると、塗工層が削られ、十分に筆記できなかつたり、塗工層の強度が弱いために、折り曲げや摩擦により粉落ちを生じ、その結果、用紙の走行ロールに付着して走行不良を生じたり、ヘッドの目詰まりを生ずるという欠点があった。

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-099628  
(43)Date of publication of application : 15.04.1997

---

(51)Int.Cl. B41M 5/00  
B41J 2/01  
B41J 2/21  
C09D 11/00

---

(21)Application number : 07-243033 (71)Applicant : CANON INC  
(22)Date of filing : 21.09.1995 (72)Inventor : SAKAKI MAMORU  
HIROSE MIFUNE  
SUZUKI EIICHI  
KATAYAMA MASATO

---

(30)Priority  
Priority 06244006 Priority 07.10.1994 Priority JP  
number : 07197542 date : 02.08.1995 country : JP

---

### (54) IMAGE FORMING APPARATUS

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form an image high in density resolving power and glossiness by using a recording medium having a coating layer of a porous structure containing pigments binder and a cationic substance and ink having a specific range of surface tension.

SOLUTION: In an ink jet recording method when an electric signal is applied across electrodes 17-117-2 the (n) region of a thermal head 15 generates heat suddenly and air bubbles are generated in the ink being in contact with this region. A meniscus 23 protrudes by the pressure thereof to emit ink 21 and recording small droplets 24 fly from an orifice 22 to a recording sheet 25 to form an image. At this time a recording medium wherein a coating layer having surface gloss and composed of a porous structure containing pigments binder and a cationic substance is provided on a base material is used and color ink with surface tension of 25-40 dyne/cm is used. Pref. the 75° mirror surface of

the surface of the recording medium is set to 45% or more.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] In a method of making a glob of each color ink of cyanogenmagentaand yellow breathing out from an orifice of a recording head according to a record signalmaking it adhering to a recording mediumand performing image formationAn image formation method which is the porous structure containing paintsa binderand a cationic substanceand is characterized by using a recording medium provided with an enveloping layer which has surface gloss on a substrateand color ink which has surface tension in the range of 25 - 40 dyne/cm.

[Claim 2] The image formation method according to claim 1 whose 75-degree specular gloss of a recording medium surface is not less than 45%.

[Claim 3] The image formation method according to claim 1 with which paints are chosen from silica and basic magnesium carbonate.

[Claim 4] The image formation method according to claim 1 to 3 whose substrate is paper.

[Claim 5] The image formation method according to claim 1 whose cationic substance is cationic resin.

[Claim 6] The image formation method according to claim 5 with which a cationic substance is chosen from polyallylaminepolyvinyl aminechitosanand those salts.

[Claim 7] The image formation method according to claim 1 which an enveloping layer of a recording medium consists of the upper layer and a lower layerand the upper layer has glossand has the porous structure in which a lower layer contains paintsa binderand a cationic substance.

[Claim 8] The image formation method according to claim 7 whose upper layer of an enveloping layer is at least one sort chosen from acrylic polymer latexconjugated diene system polymer latexand ethylene-vinyl acetate system polymer latex.

[Claim 9] The image formation method according to claim 1 which has a compounding ratio of paints and a binder in the range of 10 / 1 - 1/2 by a weight reference.

[Claim 10] The image formation method according to claim 9 which has a compounding ratio of paints and a binder in the range of 5 / 1 - 1/1 by a weight reference.

[Claim 11] The image formation method according to claim 1 which has the content of a cationic substance in 0.1 to 30% of the weight of a range

in an enveloping layer.

[Claim 12]The image formation method according to claim 1 which has the surface tension of color ink in the range of 30 - 40 dyne/cm.

[Claim 13]The image formation method according to claim 1 which uses black ink which has surface tension in the range of 25 - 55 dyne/cm.

[Claim 14]The image formation method according to claim 1 with which a liquid-medium ingredient of ink is composed by subject in water and water miscibility glycols or glycol ether.

[Claim 15]The image formation method according to claim 1 with which coloring matter of ink is chosen from a direct color and acid dye.

[Claim 16]The image formation method according to claim 1 which performs image formation by having two or more orifices per color which carry out the regurgitation of the ink of each color at least and making abbreviated coincidence breathe out two or more drops of ink droplets of the same color.

[Claim 17]The image formation method according to claim 1 which carries out the regurgitation of the ink droplet of each color on frequency of not less than at least 3 kHz.

[Claim 18]Claim 1 which carries out the regurgitation of the ink droplet of each color on frequency of the range of 5 kHz - 20 kHz or an image formation method given in 13.

[Claim 19]Claim 1 whose maximum storage density of ink of each color is more than  $6 \text{ nl(s)/mm}^2$  at least or an image formation method given in 13.

[Claim 20]Claim 1 which has the maximum storage density of ink of each color in the range of  $7 \text{ nl/mm}^2$  -  $20 \text{ nl/mm}^2$  or an image formation method given in 13.

[Claim 21]Claim 1 which performs regurgitation of ink by operation of thermal energy or an image formation method given in 13.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]Concentration of this invention is high and it is related with an image formation method suitable for providing the recorded image which was excellent in surface glossiness especially about the image formation method which can provide the picture which is high resolution. It is related with an image formation method suitable for providing the recorded image excellent in the water resisting property.

[0002]

[Description of the Prior Art]As a recording medium which forms a picture using the conventional ink jet recording methodThe recording form which provided the coating layer containing a water soluble binder like pulverizing silica and polyvinyl alcohol on the base paper as indicated to JP3-26665BThe glossy paper in which the coat which makes water soluble resin a subject was formed on opaque substratessuch as a synthetic paperhas been used as indicated to JP5-36237B. The cast-coated paper for ink jet recording which provided the coating layer which makes a binder silica with a subject in JP63-265680A by the cast method is indicated.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]In recent yearsthe more advanced and extensive characteristic is demanded also from the recording medium for ink jets with improvement in performances of an ink-jet recording devicesuch as improvement in the speed of recordand multiple-color-izing. Namelythe absorptance of (1) ink is highdesiccation of ink is already and the optical density of a thing (2) dot is higha dot -- the circumference -- not fading -- things -- (-- three --) -- dot shape -- a perfect circle -- near -- the -- the circumference -- being smooth -- things -- (-- four --) -- solid one -- printing -- a part -- a shade -- nonuniformity -- there is nothing -- homogeneity -- excelling -- \*\*\*\* -- things -- (-- five --)even if unique ink adjoins each other and is printedA boundary is clearthe water resisting property of generating-blot (6) picturelightfastnessetc. are goodand it is mentioned that a picture is stable to a mothball and does not deteriorate in it.

[0004]There is also a demand to forming in the surface the picture which has high gloss using an ink jet recording methodand the record sheet (glossy paper) which has surface gloss is also needed.

[0005]The surface is a mat tone and coat paper given in JP3-26665B is lusterless. On the other handthe glossy paper of a statement can form high gloss and a high-concentration picture in JP5-36237B. Howeversince the surface is the resin coating of hydrophilic naturedesiccation of the ink adhering to the surface and fixing are slowthe printing unit is sticky forever and continuous recording has trouble. There is a problem that shade nonuniformity is generated in the solid printing unit since the rate of absorption of ink is slower the water resisting property of a picture is missing since an ink absorbing layer is water solubility.

[0006]Although the cast-coated paper for ink jets given in JP63-265680A is good desiccation of ink and in respect of fixabilitythere is a



problem in respect of the homogeneity of the blot (henceforth a boundary blot) in a boundary part waterproof [ of a picture ] and unique and a solid part.

[0007] In the image formation method using the record sheet which has surface glossiness especially about the defect of solid homogeneity who is a remarkable problem and the problem of a boundary blot. Most examination for enough record sheets not being obtained although the trial improved from the direction of a record sheet has been accomplished conventionally and solving these problems from the field of the both sides of ink and a record sheet is not made.

[0008] Then it is providing the image formation method with which it is simultaneously satisfied of many above-mentioned demand characteristics with sufficient balance and the purpose of this invention has especially high concentration and is providing the image formation method which forms high resolution and a high gloss recorded image. It is in providing the image formation method which was suitable by the pictorial which does not generate problems such as a boundary blot and unevenness of a solid part although [ forming a picture ] it is high-definition.

[0009]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned purpose is attained by the following this inventions.

[0010] Namely in a method of this invention making a glob of each color ink of cyanogen magenta and yellow breathing out from an orifice of a recording head according to a record signal making it adhering to a recording medium and performing image formation. It is the porous structure containing paints, a binder and a cationic substance and is an image formation method using a recording medium provided with an enveloping layer which has surface gloss on a substrate and color ink which has surface tension in the range of 25 - 40 dyne/cm.

[0011] This invention is not less than 45% and the 75-degree specular gloss of a recording medium surface paints. It is chosen from silica and basic magnesium carbonate and a substrate is paper and a cationic substance is cationic resin and a cationic substance includes being chosen from polyallylamine, polyvinyl amine, chitosan and those salts.

[0012] As for this invention an enveloping layer of a recording medium consists of the upper layer and a lower layer and the upper layer has gloss. It has the porous structure in which a lower layer contains paints, a binder and a cationic substance and the upper layer of an enveloping layer includes that at least one sort chosen from acrylic polymer latex, conjugated diene system polymer latex and ethylene-vinyl acetate system polymer latex is included.

[0013]A compounding ratio of paints and a binder this invention by a weight reference 10 / the range of 1 - 1/2It includes that it is in the range of 5 / 1 - 1/1 more preferablycontent of a cationic substance is in 0.1 to 30% of the weight of a range in an enveloping layerand surface tension of color ink is in the range of 30 - 40 dyne/cm.

[0014]Surface tension uses black ink in the range of 25 - 55 dyne/cm furthera liquid-medium ingredient of ink is composed by subject in water and water miscibility glycolsor glycol etherand this invention includes that coloring matter of ink is chosen from a direct color and acid dye.

[0015]By making two or more drops of ink droplets of the same color breathe out simultaneouslyhave two or more orifices per color which carry out the regurgitation of the ink of each color at leastperform image formationand on frequency of not less than at least 3 kHz. An ink droplet of each color is preferably breathed out on frequency of the range of 5 kHz - 20 kHzAt leastthe maximum storage density of ink of each color is in the range of 7nl/mm<sup>2</sup> - 20 nl/mm<sup>2</sup> preferablyand more than 6 nl(s)/mm<sup>2</sup> includes performing regurgitation of ink by operation of thermal energy.

[0016]

[Embodiment of the Invention]While examining the formation method of the picture which has high gloss on the surface which is equal to the film photo which used the ink jet recording methodin order to form the picture with which it is satisfied of the aforementioned military requirementthis invention persons find out that the following composition is importantand come to complete this invention.

(i) Have a surface degree of brilliancy with it whose ink absorbing layer of a recording medium is the porous structure which becomes considering paints and a binder as a subject. [ specific ]

(ii) An ink absorbing layer should contain the cationic substance as a fixing agent of a color.

(iii) Adjust so that a recording medium surface and ink have moderate NURE nature.

[0017](i) It is indispensable composition in order to attain high image densitythe degree of high glossand high-speed ink fixing. Since the ink absorbency of the recording medium itself is high as compared with the glossy paper of the type of JP5-36237Bit is effective in image qualitysuch as solid homogeneity and a boundary blotimproving. If storage density becomes highits field of image quality is still insufficient. (ii) In order to raise the water resisting property of a pictureit is indispensable compositionbut when the composition of (i) and (ii) are combinedbe in the tendency for the ink absorbency of a

recording medium to fall and to reduce image quality. (iii) It is indispensable composition in order to solve the problem of the image quality which remains.

[0018]According to the place in which this invention persons do knowledgethe problem of solid homogeneity or a boundary blot is a problem [ not only ] by ink absorbency shortage of a recording mediumbut a problem also in connection with the wettability of the ink and the record sheet surface adhering to a record sheet. Namelyin the portion in which solid printing in high density recording or record near it is made. Very small gap of the position to which an ink droplet reaches the record sheet surface as the wettability to the record sheet surface of ink is insufficient etc. become a causeIf the ink droplets which are not established [ of the pixel which adjoined each other in the sheet surface ] will be in the state where it was gathered and isolated in the form connected irregularly [thru/or ] in tens of units and they see on a macro targetthe phenomenon which can serve as shade nonuniformity of the Records Department will happen. On the contrarywhen wettability is goodsince [ of an unestablished ink droplet ] all will be connected uniformly and will be in a state of aggregation mostlyit is visible [ the Records Department ] to a uniform statewithout generating shade nonuniformity. Howeveron the other handsince it happens by the boundary part recorded in the ink of the color in which these differs when wettability is too goodcolor mixture is generated and the problem of the boundary blot which becomes indistinct [ a boundary ] arises. As mentioned aboveeven if these problems advanced improvement only by the side of a recording mediumit turned out that it is a problem from which sufficient solution is hard to be obtained.

[0019]The 75-degree specular gloss of at least one field of the surface glossiness recording medium said by this invention is not less than 45% of thing. The 75-degree specular gloss said here is a value measured based on JIS-Z-8741.

[0020]To form the picture which has about the same surface gloss as a film photoas for the 75-degree specular glossit is desirable that it is not less than 65%and it is still more nearly required for the 20-degree specular gloss to be not less than 30% more preferably not less than 20%.

[0021]Nextan example of a desirable embodiment is given and this invention is explained in more detail.

[0022]It is characterized [ 1st ] by the recording medium used by this invention consisting of a coating layer provided on the substrate and the substrateand a coating layer is constituted mainly considering paints and a binder as a subject.

[0023] As an example of paintssilicaaluminum silicatea magnesium silicatePlastic pigmentssuch as inorganic pigmentssuch as basic magnesium carbonatetalcclayHAODOROTA Lucitecalcium carbonatetitanium oxideand a zinc oxideand polyethylenepolystyreneand polyacrylateetc. are mentioned. In order to form the picture of high concentration and high resolutionit is preferred that one or more in the group of silica and basic magnesium carbonate of the above are included.

[0024] As a binderpolyvinyl alcoholstarchcation-ized starchCaseingelatinan acrylic resinsodium alginatea polyvinyl pyrrolidoneWater soluble resinsuch as carboxymethyl cellulose and hydroxyethyl celluloseAcrylic polymer latexsuch as a polymer of acrylic ester or methacrylic acid esteror a copolymerVinyl system copolymer latexsuch as conjugated diene system copolymer latexsuch as carboxyl denaturationand an ethylene-vinyl acetate system copolymeretc. can be mentionedand these may be used independentlyrespectively and may be used combining two or more sorts. It is preferred to use polyvinyl alcoholcarboxymethyl celluloseacrylic polymer latexconjugated diene system copolymer latexand an ethylene-vinyl acetate system copolymer among the above-mentioned binders at the point of reconciling image concentrationand ink absorbency and a degree of brilliancy.

[0025] In this inventiona coating layer may also contain cross linking agentssuch as melamine resinglyoxaland an isocyanatea surface-active agent and a defoaming agentan antioxidanta fluorescent brighteneran ultraviolet ray absorbenta dispersing agenta viscosity controlling agentPH regulatoran antifungal agenta plasticizeretc. if needed further.

[0026] It is a weight ratioand 10/of desirable ratios of paints and a binder are depended 1 - 1/2and the ranges of them are 5 / 1 - 1/1 preferably. If there is more quantity of paints than a mentioned rangethe intensity of a coating layer will become lowand if there is too much quantity of a binder converselyink absorbency will fall and it will be easy to generate beading and a boundary blot.

[0027] In this inventiona coating layer contains the cation substance as a fixing agent of a color further. As these cation substancespolyallylamine and its salt (for examplehydrochloride)a polyamine sulfone and its salt (for examplehydrochloride)polyvinyl amine and its salt (for examplehydrochloride)chitosanits salt (for exampleacetate)etc. can be mentionedfor example. A copolymer with the monomer of the independence of the monomer illustrated to the following which has a cationic groupor others; Dimethylamino ethyl acrylateDimethylaminoethyl methacrylatediethylamino ethyl acrylateDiethylaminoethyl methacrylatemethylethylamino ethyl

acrylateMethylethylamino ethyl methacrylatedimethylamino styreneA copolymer with the monomer of the independence of the monomer which has 1 - tertiary amine thru/or a quarternary-ammonium-salt group in side chainssuch as diethylamino styrenemethylethylamino styreneand the 4th class-sized compound of itsor othersetc. may cation-ize some aforementioned binder resin usable. Specificallythe copolymer of vinyl pyrrolidone and the 4th class of amino alkyl alkylate saltthe copolymer of acrylamide and the 4th class of aminomethyl acrylamide saltetc. can be mentioned. It cannot be overemphasized that it is not limited to these compoundsof course. If the polymeric material and the cationic polymeric material which were mentioned above are water solubilitythey are perfectbut you may be latex and a dispersing element like an emulsion. Since conflicting and dividing in the above-mentioned cationic substanceand using polyallylaminepolyvinyl aminechitosanand those salts can give a water resisting property to a pictureit is preferred.

[0028]The content of a cationic substance is 2 to 20% of the weight of a range more preferably 0.1 to 30% of the weight all over an ink absorbing layer.

[0029]It is usable in that by which the substrate made the subject chemical pulpsizing compoundand loading material which are represented by LBKPNBKPetc.used other paper-making auxiliary agents if neededand paper making was carried out with the conventional method. As pulpwood usedmechanical pulp and used paper regenerated pulp may be used togetherand these may be made into a subject. As a sizing compoundrosin sizean alkyl ketene dimeran alkenyl succinic anhydridepetroleum resin system sizeepichlorohydrinacrylamideetc. are mentioned. As a loading materialcalcium carbonatekaolintalca titanium dioxideetc. are mentioned. Polyethylene terephthalatediacetatetriacetateA film or a board etc. which consists of transparent or opaque plasticssuch as cellophanecelluloidpolycarbonatepolyimidepolyvinyl chloridepolyvinylidene chloridepolyacrylatepolyethyleneand polypropylenecan be used.

[0030]In creating the recording medium used by this inventionfirstsaid constituent for enveloping layer formation is dissolved or distributed to wateralcoholor other suitable organic solvents with other additive agents as occasion demandsand coating liquid is adjusted. A coating layer is provided one layer or more than two-layer using the aforementioned material on a substrate.

[0031]For examplecoating of the obtained coating liquid is carried out to a base material surface by the roll coater methodthe braid coating-machine methodthe air knife coating-machine methodthe gate roll coater

methodthe bar coating-machine methodthe size press methodspray coating methodthe photogravure coating-machine methodthe curtain coating-machine methodetc. In providing two or more coating layersafter carrying out coating of the 1st layer by the above-mentioned methodand drying with a conventional methodit applies the above-mentioned coating liquid on the 1st layer.

[0032]In this inventionafter doing in this way and carrying out coating of the coating liquid to a base material surfaceit is preferred to carry out ferrotyping of the upper layer (outermost layer) using the above-mentioned coating layer componentand to provide a desired coating layer.

[0033]As a method of carrying out ferrotypingby the above-mentioned method other than cast coat methodcoating and after dryingthe method of using a super calendergloss calenderetc. is mentioned in coating liquid. In order to form the recording medium which is excellent in a degree of brilliancyand is excellent in ink jet recording suitabilitysuch as ink absorbencycast coat method is most suitable.

[0034]The range of a coating amount of  $3 - 40 \text{ g/m}^2$  is preferred at dry weight. The wet cast method for sticking a humid coating layer to the heating machined surface which has a mirror plane by pressureand performing ferrotyping to it as a cast methodfor exampleOnce drying a humid coating layerthe RIWETTO cast method for being stuck to the heating machined surface which plasticizes according to re-humidity and has a mirror plane by pressureand performing ferrotypingthe gel-cast method stuck to the heating machined surface which makes a humid coating surface the gel state and has a mirror plane by pressureetc. can be used.

[0035]When using the cast methodit constitutes from the paintsbinderand cationic substance which mentioned the lower layer aboveIt is preferred from viewpoints of ink absorbency etc. to make the upper layer into porous structure using the latex chosen from acrylic polymer latexconjugated diene system polymer latexand ethylene-vinyl acetate system polymer latex.

[0036]The 2nd feature of the image formation method of this invention has surface tension in recording on the above-mentioned recording medium using the color ink (yellowmagentacyanogen) which is in the range of  $30 - 40 \text{ dyne/cm}$  preferably  $25 \text{ to } 40 \text{ dyne/cm}$ . When this surface tension uses the color ink beyond  $40 \text{ dyne/cm}$ even if it uses the recording medium of this inventionbeading occurs notably. Although the picture without generating of beading by surface tension being less than  $25 \text{ dynes/cm}$  is acquireda boundary blot occurs.

[0037]About black inkit is not this limitation and that surface tension can use the thing in the range of  $25 - 55 \text{ dyne/cm}$  according to a

military requirement.

[0038]The surface tension said by this invention is the value measured in 25 \*\*.

[0039]The ink used for this invention uses the liquid medium for dissolving or disassembling the coloring matter and this coloring matter for forming an image as an essential ingredient if needed adds various kinds of dispersing agents a surface-active agent a viscosity controlling agent a specific resistance modifier pH modifier an antifungal agent the dissolution (or distribution) stabilizing agent of coloring matter etc. and is adjusted.

[0040]As coloring matter used for ink although a direct color acid dye a basic stain reactive dye a food color a disperse dye a fat dye various paint etc. are mentioned it is preferred to use a direct color and acid dye also in this in respect of the color enhancement of a picture and light fastness.

[0041]Although the content of such coloring matter is determined depending on the characteristic etc. which are required of the kind of liquid-medium ingredient and ink into ink it is preferably used at 1 to 10% of the weight of a rate about 0.1 to 20% of the weight.

[0042]As a liquid medium of the ink used for this invention can mention the mixed solvent of water or water and a water soluble organic solvent and especially a suitable thing It is a mixed solvent of water and a water soluble organic solvent and the water miscibility glycols or glycol ether which has a dry preventive effect of ink as a water soluble organic solvent is contained.

[0043]As a water soluble organic solvent usable to the ink concerning this invention Alkyl alcohols such as methanol ethanol isopropyl alcohol and n-butanol; Dimethylformamide Amides such as dimethylacetamide; Ketones such as acetone and acetone alcohol Keto alcohol; Ethylene glycol propylene glycol triethylene glycol Thiodiglycol diethylene glycol 1 and 2-hexanetriol alkylene-glycols [such as a polyethylene glycol]; -- glycerin; -- (\*\*) -- ethylene glycol monomethyl (or ethyl) ether. The alkyl ether of polyhydric alcohols such as triethylene glycol mono (or di) methyl (or ethyl) ether; sulfolane n-methyl-2-pyrrolidone and 3-\*\*\*\*\*-2-imidazolidinone etc. are mentioned and these one or more sorts are used.

[0044]Using the above-mentioned material the ink concerning this invention adds a surface-active agent etc. if needed and is adjusted to said predetermined surface tension.

[0045]As a surface-active agent polyoxyethylene-alkyl-ether; polyoxyethylene nonylphenyl ethers such as polyoxyethylene lauryl ether and polyoxyethylene cetyl ether Polyoxyethylene alkyl phenyl ethers such as

polyoxyethylene octylphenyl ether; Sorbitan mono- olateSorbitan fatty acid ester speciessuch as sorbitan tristearate; Glyceryl monostearateGlycerine fatty acid esterssuch as glyceryl mono- olate; Polyoxyethylene alkylamine. Polyoxyethylene alkylamide and polyoxyethylene fatty acid ester. Polyglyceryl fatty acid ester and propylene glycol fatty acid ester. Pentaerythritol fatty acid esteracetylene glycolacetylene alcoholThey are mentioned by nonionic surfactantssuch as a fluorochemical surfactantand besides theseAnionic detergentssuch as alkyl sulfatepolyoxyethylene-alkyl-ether sulfatea polyoxyethylene-alkyl-ether phosphatealkylbenzene sulfonateand alkyl sulfo-succinatea benzalkonium chlorideAlthough cationic surfactantssuch as quarternary ammonium salt of Sept Iles trimethylammonium chloridecan be mentionedof courseit is not limited to these. As a desirable thingacetylene glycol and acetylene alcohol are especially mentioned in the above.

[0046]Although the ink of a statement is mentioned to JP63-139964A as an example of the ink containing the above-mentioned acetylene glycol and acetylene alcoholThe range with preferred surface tension of the ink indicated in this gazette is 35 - 65 dyne/cm and differs from the range of the suitable surface tension of the ink of this invention in part. Thusin this inventionby recording on the recording medium which has characteristic composition using the ink which has the surface tension of the specific rangeit excelled in the solid homogeneity which was not able to be attained conventionallygenerating of the boundary blot was suppressedand formation of the high-definition surface glossiness picture was enabled.

[0047]The ink jet recording method used by this inventionAs long as it is a method which makes it secede from ink more effectively than a nozzleand can give ink to the recording medium which is a range objectwhat kind of method may be usedbut by the method especially indicated to JP54-59936A. The ink which received the operation of thermal energy produces a rapid volume changeand the inkjet method which makes ink breathe out from a nozzle can be effectively used according to the applied force by this change of state.

[0048]The ink-jet recording device of a suitable example for the ink jet recording method of this invention is explained below. The example of a head configuration which is the principal part of the device is shown in drawing 1drawing 2and drawing 3.

[0049]The head 13 is obtained by pasting up the exothermic head 15 (although the head is shown by a diagramnot limited to this) used for thermal recording in the glass and ceramics which have the slot 14 which



lets ink passor a plastic sheet. The exothermic head 15 consists of the good substrate 20 of heat dissipation nature such as the heating resistor layer 18 formed with the protective film 16 formed with silicon oxide etc. the aluminum electrode 17-1 17-2 Nichrome etc. the accumulation layer 19 and alumina.

[0050] The ink 21 is coming to the regurgitation orifice (micropore) 22 and forms the meniscus 23 with the pressure P.

[0051] If an electrical signal gazette is added to the electrode 17-1 and 17-2 now the field shown by n of the exothermic head 15 will generate heat rapidly. It is generated by air bubbles in the ink 21 which has touched here the meniscus 23 projects by the pressure and the ink 21 breathes out and from the orifice 22 it becomes the record glob 24 and flies toward the record sheet 25. The outline view of the multi head which put in order many heads shown in drawing 1 is shown in drawing 3. This multi head sticks the same exothermic head 28 as the glass plate 27 which has the multi-slot 26 and the thing explained to drawing 1 and is manufactured.

[0052] Drawing 1 is a sectional view of the head 13 along an ink passage and drawing 2 is a cutting plane in the A-B line of drawing 1.

[0053] One example of the ink-jet recording device incorporating this head is shown in drawing 4. In drawing 4 61 is a braid as a wiping member and the end is held by a braid attachment component turns into a fixed end and makes the gestalt of a cantilever. The braid 61 is held with the gestalt which it was allocated by the position which adjoined the record section by the recording head and was projected in the moving trucking of a recording head in this example. 62 is a cap it is allocated in the home position which adjoins the braid 61 moves in the direction vertical to the move direction of a recording head contacts a discharge opening surface and is provided with the composition which caps. Further 63 is an ink absorber which adjoins the braid 61 and is formed and is held like the braid 61 with the gestalt projected in the moving trucking of a recording head. The regurgitation recovering part 64 is constituted by the above-mentioned braid 61 the cap 62 and the absorber 63 and removal of moisture dust etc. is performed to an ink discharge opening face by the braid 61 and the absorber 63.

[0054] The recording head which records on the recording medium which counters the discharge opening surface which 65 has a regurgitation energy generation means and allotted the delivery by breathing out ink and 66 are the carriages for carrying the recording head 65 and moving the recording head 65. The carriage 66 engaged with the guide shaft 67 slidably and has connected some carriages 66 with the belt 69

driven by the motor 68 (un-illustrating). Thereby the carriage 66 becomes movable [ which met the guide shaft 67 ] and becomes movable [ the record section by the recording head 65 and its adjoining field ].

[0055] A feeding part for 51 to insert a recording medium and 52 are paper feed rollers driven by an unillustrated motor. Paper is delivered via the paper ejecting roller 53 as a recording medium is fed to the discharge opening surface of a recording head and the position which counters by these composition and record advances by it.

[0056] When the recording head 65 returns to a home position by the end of record etc. in the above-mentioned composition the cap 62 of the head recovering part 64 is evacuated from the moving trucking of the recording head 65 but the braid 61 is projected in moving trucking. As a result wiping of the discharge opening surface of the recording head 65 is carried out. When the cap 62 caps in contact with the projection side of the recording head 65 the cap 62 moves so that it may project in the moving trucking of a recording head.

[0057] When the recording head 65 moves to a recording start position from a home position the cap 62 and the braid 61 are in the same position as the position at the time of wiping mentioned above. As a result also in this movement wiping of the discharge opening surface of the recording head 65 is carried out.

[0058] Movement at the home position of an above-mentioned recording head moves to the home position which adjoined the record section at the predetermined intervals not only the time of the end of record and regurgitation recovery but while moving in the record section for record of a recording head and the above-mentioned wiping is performed with this movement.

[0059] As already stated in forming the recorded image which is excellent in surface gloss using an ink jet recording method especially this invention makes it the key objective to solve the shade nonuniformity of the solid part generated with improvement in the speed of record densification and colorization and the problem of a boundary blot. Therefore such a problem is not so remarkable in record of a low speed or low density. The ink jet recording method with effective this invention It is a color ink jet record method which records preferably not less than at least 3 kHz with the drive frequency of the range of 5 kHz - 20 kHz by making the glob of each color ink breathe out from the orifice of a recording head It has two or more orifices per color which carry out the regurgitation of the ink of each color at least abbreviated -- it is a record method [ ink droplet / of the same color ] using the ink-jet recording device in which the two or more drop regurgitation is

possible simultaneously and the maximum storage density of further the ink monochrome of each color of more than  $6 \text{ nl(s)/mm}^2$  is an ink jet recording method which is the range of  $7 \text{ nl/mm}^2 - 20 \text{ nl/mm}^2$  preferably. [0060] The volume of the ink droplet breathed out by the maximum dot number of the monochrome ink droplet which is made to adhere per unit area at the time of using the recording system and in which it deals is multiplied by the maximum storage density said by this invention.

[0061]

[Example] An example explains this invention still in detail below. As long as there is no notice especially there is a weight reference among a sentence with a part or %.

[0062] (Preparation of the recording media 1-3) After mixing and carrying out beating of 90 copies of LBKP(s) and ten copies of NBKP(s) as stock pulp ten copies of kaolin (product made from Tsuchiya kaolin) 0.1 copy of alkenyl succinic anhydride and 0.2 copy of cation-ized starch are blended. Basis weight  $72 \text{ g/m}^2$  and the record stencil paper for Stockigt-sizing-degree 10 seconds were milled with the conventional method. After applying the coating liquid for enveloping layer formation of the following presentation (1) using a wire bar so that it may become  $10 \text{ g/m}^2$  with a dry coating amount on stencil paper. After drying for 5 minutes at  $100^\circ \text{C}$  and forming an under coat a wire bar is used for the coating liquid for cast layer formation of the following presentation (2). It applied at a rate of  $5 \text{ g/m}^2$  with the dry coating amount while the tunic was in the damp or wet condition it was stuck to the stainless steel roll heated at  $120^\circ \text{C}$  by pressure and dried and the recording medium used by this invention was prepared.

[0063]

15 copies of 100 copies of coating liquid (1) presentation medium 1 and silica (trade name: SAIRISHIA 440 product made from Fuji SHIRISHIA) polyvinyl alcohol (trade name-VA-117 Kuraray make) poly allylamine hydrochloride (trade name-AAHCl-3L.) The Nittobo ten copy and water 875 copies Copolymer [ of 15 copies of 100 copies of medium 2 and basic magnesium carbonate (made by Tokuyama Soda) and polyvinyl alcohol (trade name-VA-117 Kuraray make) monoallyl amine / dimethylamine hydrochloride ] . Copies [ Ten ] (Trade Name-AA-D11-HCl Nittobo Make) - Water 975-Copy Medium 3 and Silica (Trade Name: -- Ms. KASHIRU P-78D.) Ten copies of 15 copies of product 100 copy and made from Mizusawa chemicals and polyvinyl alcohol (trade name-VA-117 Kuraray make) polyallylamines (trade name-AA-10C Nittobo make) and water 975 copies [0064]

Coating liquid (2) presentation Medium 1 and low density polyethylene

resin 50 copies (trade name: CHEMIPEARL M-200 product made from the Mitsui petrochemistry)

- 50 (solid content) copies of ionomer resin seven-copy (trade name: CHEMIPEARL SA-100 product made from the Mitsui petrochemistry) and alumina sols (trade name: 520 product made from the Nissan chemicals) and calcium stearate three copy and water 490 copies Medium 2 and ethylene-vinylacetate copolymer resin. Copies [ 50 ] (Trade Name: Flowback Q16079N Product made from Iron-Manufacture Chemicals)

- alumina sol (trade name: 520 product made from the Nissan chemicals) -- 50 (solid content) copy and carboxymethyl cellulose 25 copy (trade name: -- METOROZU -- 60 SH) The product made from the Shin-etsu chemicals and calcium stearate five copy and water 475 copies Medium 3 and polyamide resin 50 copies (trade name: Toin thermostat tuck SK-1 Tokyo Printing Ink Mfg. make)

- The coating liquid of a presentation of the 482 copies (preparation of media 4 and 5) of 50 (solid content) copies of styrene-butadiene-rubber 15-copy (trade name: JSR6619 Japan Synthetic Rubber make) and alumina sols (trade name: 520 product made from Nissan chemicals) and lead stearate three copy and and water following On stencil paper apply so that it may become 10 g/m<sup>2</sup> by a dry solid by an applicator and it ranks second While it processed in the 10% solution of formic acid calcium and the coat was in the damp or wet condition the recording media 4 and 5 which are stuck to the stainless steel roll heated at 100 \*\* by pressuredry and have a specular gloss on the surface and which are used by this invention were obtained.

[0065]

(Coating liquid composition)

10 copies of 10 copies of 60 copies of medium 4 and pulverizing silica (trade name: Ms. KASHIRU P-78D product made from Mizusawa chemicals) and polyvinyl alcohol (trade name-VA117 Kuraray make) styrene butadiene latex (made in \*\*\*\* Naugatuck) polyallylamine (trade name-AA-10C.) What changed the pulverizing silica of the Nitto Boseki 20 copy and and water 900-copy medium 5 medium 4 into silica (trade name: SAIRISHIA 440 product made from Fuji SHIRISHIA).

[0066] By the same method as the medium 6 medium 1 after applying the paint for finishing coat formation after forming an under coat and drying by a publicly known method conventionally for 20 minutes at 60 \*\* the recording medium which is processed with the super calender heated at 80 \*\* and is used by this invention was prepared.

[0067] (Preparation of the medium for comparison)

From the coating liquid (1) of the medium 7 medium 1 it prepared like the

medium 1 except having removed polyallylamine.

[0068]What provided only the under coat of the medium 8 medium 1.

[0069]As medium 9 substrate using the white polyethylene terephthalate film (trade name: MERINEKKUSU product made from ICI) it applied on the substrate and it dried for 3 minutes and the coating liquid of the following presentation was formed at the temperature of 100 °C so that a dry coating amount might become 10 g/m<sup>2</sup>.

[0070]

(Coating liquid composition)

- To the recording medium of the 100 copies of polyvinyl alcohol (trade name-VA-217 Kuraray make) and water 900-copy above. The ink-jet recording device which makes ink foam with thermal energy and makes ink breathe out performed color recording by the following condition using this invention of the following presentation and the ink for comparison. The combination of the recording medium used for record and ink was indicated to Table 1.

[0071]Eight copies of ink, a presentation and color four copy and glycerin six copy and thiodiglycol six copy and urea the acetylene glycol (trade name: SAFI Norian 104 Nissin Chemical make) x section and the water 76-x section [0072]Color Y: . C. I. direct yellow #86M: . C. I. acid red #23C: . C. I. direct blue #199Bk: . C. I. food black #2 ink A: . x=0.3 surface tension =46-dyne [ /cm ] ink B: x=1 surface tension =29 dyne/cm ink C: x=3 surface tension =26 dyne/cm ink D: x=10 surface tension =21 dyne/cm ink E: x=1 surface tension =31 dyne/cm It replaces with acetylene glycol and acetylene alcohol (trade name: SAFI Norian 61 Nissin Chemical make) is used.

[0073]Ink F: x=1.5 surface tension = it replaces with 33 dynes [ cm ] / and acetylene glycol and polyoxyethylene nonylphenyl ether (trade name: noy gene EA-50 product made from the first chemicals) is used.

[0074]Ink G: Acetylene glycol X=0.4 and surface tension =42 dyne/cm ink H: acetylene glycol X=0.6 surface tension = 38 dynes/cm [0075]Recording condition regurgitation frequency : Capacity of a 5-kHz discharged liquid drop : 50pl storage density : The maximum storage density of 360DPI monochrome : The following items [ sample / which was 10 nl/mm<sup>2</sup> obtained / color-print ] were evaluated.

[0076] (Evaluation criteria)

(1) The image concentration of the black (Bk) of the printing quality which carried out solid printing using the recorder of the image concentration above was evaluated using Macbeth densimeter RD-918 when other.

[0077] (2) Image unevenness evaluated the following dyadic eye.

(i) In the black of the printing quality which carried out solid printing using the recorder of the solid homogeneity above yellow magenta cyanogen red green and the solid printing unit of each blue. What can check shade nonuniformity for what shade nonuniformity is not accepted to also viewing from the distance for which Oprinting quality and an eye were detached 25 cm was made into x. Although it could not check in the printing unit of black yellow magenta and the monochrome ink of cyanogen what shade nonuniformity is accepted to in the red the green and the blue part which are the mixed colors of two monochrome ink was made into \*\*.

(ii) In the red the green and the solid printing unit that each blue adjoins which are the mixed colors of two monochrome ink of the printing quality which carried out solid printing using the recorder of the boundary blot above. The thing of x and its medium was made into \*\* for what 0 and color mixture occur and cannot recognize as one line what can check a boundary line vividly by viewing from distance which detached printing quality and an eye 25 cm.

[0078] (3) 75 degrees based on JIS-Z-8741 and 20-degree specular gloss of the white part of a surface degree-of-brilliance medium were measured using digital deflection glossmeter UGV-5D (made by Suga Test Instruments).

[0079] (4) On the character printed using the recorder of the waterproof above one drop of water is hung down natural seasoning was carried out by the syringe and viewing estimated. What does not produce the flow of a picture was made into 0. moreover -- not producing the flow of a picture -- further -- a character -- also growing fat -- what is not generated was made into 0. The thing of the other level was taken as x.

[0080] (5) Overall evaluation 0 : what all the evaluation result is excellent in or applies to it.

\*\* : That in which a degree of brilliance is inferior although it is equivalent to A.

x : What has one or more things which are inferior in addition to a degree of brilliance in one of evaluation results.

[0081] The evaluation result was summarized and it was shown in Table 1.

[0082]

[Table 1]

[0083]

[Effect of the Invention] As explained above by this invention optical density is high formation of the recorded image which formation of a

high-definition and high definition picture is not only possible but was excellent in the water resisting property is possible and formation of the recorded image which has high gloss on the surface which is equal to a film photo was still attained.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing of longitudinal section of the head section of an ink-jet recording device.

[Drawing 2] It is a cross-sectional view of the head section of an ink-jet recording device.

[Drawing 3] It is an appearance perspective view of the head which multi-  
lized the head shown in drawing 1.

[Drawing 4] It is a perspective view showing an example of an ink-jet recording device.

[Description of Notations]

- 13 Head
- 14 Slot
- 15 Exothermic head
- 16 Protective film
- 17-1 and 17-2 Electrode
- 18 Heating resistor layer
- 19 Accumulation layer
- 20 Substrate
- 21 Ink
- 22 Orifice
- 23 Meniscus
- 24 Record glob
- 25 Record sheet
- 26 Multi-slot
- 27 Glass plate
- 28 Exothermic head
- 51 Feeding part
- 52 Paper feed roller
- 53 Paper ejecting roller
- 61 Wiping member
- 62 Cap
- 63 Ink absorber
- 64 Regurgitation recovering part

65 Recording head

66 Carriage

67 Guide shaft

68 Motor

69 Belt

---



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-99628

(43) 公開日 平成9年(1997)4月15日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/00			B 4 1 M 5/00	B
				E
B 4 1 J 2/01			C 0 9 D 11/00	PS Z
2/21			B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y
C 0 9 D 11/00	PS Z			1 0 1 A
審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 11 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-243033

(22) 出願日 平成7年(1995)9月21日

(31) 優先権主張番号 特願平6-244006

(32) 優先日 平6(1994)10月7日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平7-197542

(32) 優先日 平7(1995)8月2日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 坂木 守

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ  
ン株式会社内

(72) 発明者 広瀬 みふね

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ  
ン株式会社内

(72) 発明者 鈴木 鋭一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ  
ン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 丸島 儀一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 濃度が高く、高解像度で高光沢性を有する画像が得られる画像形成方法を提供する。

【解決手段】 表面張力が25~40dyne/cmのカラーインクを、顔料、バインダー、カチオン性物質を含む多孔質構造の光沢性記録媒体に付与することを特徴とする画像形成方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シアン、マゼンタ及びイエローの各カラーインクの小滴を記録信号に従って記録ヘッドのオリフィスから吐出させ、記録媒体に付着させて画像形成を行う方法において、顔料、バインダー及びカチオン性物質を含む多孔質構造であって、かつ表面張力を有する被覆層を基材上に備えた記録媒体と、表面張力が $25 \sim 40 \text{ dyne/cm}$ の範囲にあるカラーインクを用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 記録媒体表面の $75^\circ$ 鏡面光沢度が45%以上である請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項3】 顔料が、シリカ及び塩基性炭酸マグネシウムから選択される請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項4】 基材が紙である請求項1乃至3に記載の画像形成方法。

【請求項5】 カチオン性物質がカチオン性樹脂である請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項6】 カチオン性物質が、ポリアリルアミン、ポリビニルアミン、キトサン及びそれらの塩から選択される請求項5に記載の画像形成方法。

【請求項7】 記録媒体の被覆層が上層と下層からなり、上層が光沢を有し、下層が顔料、バインダー及びカチオン性物質を含む多孔質構造を有する請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項8】 被覆層の上層が、アクリル系重合体ラテックス、共役ジエン系重合体ラテックス、エチレン-酢酸ビニル系重合体ラテックスから選択される少なくとも1種である請求項7に記載の画像形成方法。

【請求項9】 顔料とバインダーの配合比が重量基準で $10/1 \sim 1/2$ の範囲にある請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項10】 顔料とバインダーの配合比が重量基準で $5/1 \sim 1/1$ の範囲にある請求項9に記載の画像形成方法。

【請求項11】 カチオン性物質の含有量が、被覆層中に0.1～30重量%の範囲にある請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項12】 カラーインクの表面張力が、 $30 \sim 40 \text{ dyne/cm}$ の範囲にある請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項13】 更に、表面張力が $25 \sim 55 \text{ dyne/cm}$ の範囲にあるブラックインクを使用する請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項14】 インクの液媒体成分が、水及び水混和性グリコール類又はグリコールエーテル類を主体に組成されている請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項15】 インクの色素が、直接染料、酸性染料から選択される請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項16】 少なくとも各色のインクを吐出するオリフィスを1色当たり2つ以上有し、略同時に同色のイ

ンク滴を2滴以上吐出させることにより画像形成を行う請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項17】 少なくとも3KHz以上の周波数で各色のインク滴を吐出する請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項18】 5KHz～20KHzの範囲の周波数で各色のインク滴を吐出する請求項1もしくは13に記載の画像形成方法。

【請求項19】 少なくとも各色のインクの最大記録密度が $6 \text{ nl/mm}^2$ 以上である請求項1もしくは13に記載の画像形成方法。

【請求項20】 各色のインクの最大記録密度が $7 \text{ nl/mm}^2 \sim 20 \text{ nl/mm}^2$ の範囲にある請求項1もしくは13に記載の画像形成方法。

【請求項21】 インクの吐出を熱エネルギーの作用により行う請求項1もしくは13に記載の画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は濃度が高く、且つ高解像度である画像を提供可能な画像形成方法に関し、特に、表面光沢性に優れた記録画像を提供するのに適した画像形成方法に関する。また、更に、耐水性に優れた記録画像を提供するのに適した画像形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来インクジェット記録方法を用いて画像を形成する記録媒体としては、特公平3-26665号公報に記載されている様に、基紙上に微粉シリカとポリビニルアルコールのような水溶性バインダーを含む塗工層を設けた記録紙や、特公平5-36237号公報に記載されている様に、合成紙等の不透明基材上に水溶性樹脂を主体とする皮膜を形成した光沢紙が用いられてきた。また、特開昭63-265680号公報には、シリカとバインダーを主体とする塗工層をキャスト法により設けたインクジェット記録用のキャストコート紙が記載されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】近年、記録の高速化、多色化などインクジェット記録装置の性能の向上に伴い、インクジェット用記録媒体に対しても、より高度で広範な特性が要求されている。即ち、

(1) インクの吸収能力が高く、インクの乾燥がはやいこと

(2) ドットの光学濃度が高く、ドット周辺がぼけないこと

(3) ドット形状が真円に近く、その周辺が滑らかであること

(4) ベタ印字部に、濃淡ムラがなく、均一性に優れていること

(5) 異色のインクが隣り合って印字されても、境界が鮮明であり、にじみを発生しないこと

(6) 画像の耐水性、耐光性等が良好であり、画像が長期保存に安定で変質しないことが挙げられる。

【0004】また、インクジェット記録方法を用いて、表面に高光沢を有する画像を形成することに対する要求もあり、表面光沢を有する記録シート（光沢紙）も必要とされている。

【0005】特公平3-26665号公報に記載のコート紙は、表面がマット調であり、光沢がない。一方で、特公平5-36237号公報に記載の光沢紙は高光沢、高濃度の画像が形成可能である。しかしながら、表面が親水性の樹脂被膜であるために、表面に付着したインクの乾燥、定着が遅く、印字部がいつまでもべたついて、連続記録に支障がある。また、インクの吸収速度が遅いため、ベタ印字部に濃淡ムラを発生したり、インク受容層が水溶性であるために、画像の耐水性に欠けるといった問題点がある。

【0006】特開昭63-265680号公報に記載のインクジェット用のキヤストコート紙は、インクの乾燥、定着性の面では良好であるが、画像の耐水性、異色の境界部における滲み（以下、境界滲みという）、ベタ部の均一性の面で問題がある。

【0007】特に、表面光沢性を有する記録シートを用いた画像形成方法において顕著な問題である、ベタ均一性の不良、境界滲みの問題に関して、従来、記録シートの方から改良する試みは成されてきたが十分な記録シートは得られておらず、また、インク、記録シートの双方の面からのこれらの問題を解決するための検討は、ほとんどなされていない。

【0008】そこで本発明の目的は、上記した諸要求特性をバランス良く同時に満足する画像形成方法を提供することであり、特に、濃度が高く、高解像度、高光沢な記録画像を形成する画像形成方法を提供することである。また、境界滲みや、ベタ部の不均一といった問題を発生しないピクトリアルで高品位な、画像を形成するのに適した画像形成方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の目的は以下の本発明によって達成される。

【0010】即ち本発明は、シアン、マゼンタ及びイエローの各カラーインクの小滴を記録信号に従って記録ヘッドのオリフィスから吐出させ、記録媒体に付着させて画像形成を行う方法において、顔料、バインダー及びカチオン性物質を含む多孔質構造であって、表面光沢を有する被覆層を基材上に備えた記録媒体と、表面張力が25~40 dyne/cmの範囲にあるカラーインクを用いることを特徴とする画像形成方法である。

【0011】本発明は、記録媒体表面の75°鏡面光沢度が45%以上であり、顔料が、シリカ及び塩基性炭酸マグネシウムから選択され、基材が紙であり、カチオン

性物質がカチオン性樹脂であり、カチオン性物質が、ポリアリルアミン、ポリビニルアミン及びキトサン及びそれらの塩から選択されることを含む。

【0012】また本発明は、記録媒体の被覆層が上層と下層からなり、上層が光沢を有し、下層が顔料、バインダー及びカチオン性物質を含む多孔質構造を有し、被覆層の上層が、アクリル系重合体ラテックス、共役ジエン系重合体ラテックス、エチレン-酢酸ビニル系重合体ラテックスから選択される少なくとも1種を含むことを含む。

【0013】本発明は、顔料とバインダーの配合比が重量基準で10/1~1/2の範囲、より好ましくは5/1~1/1の範囲にあり、カチオン性物質の含有量が、被覆層中に0.1~30重量%の範囲にあり、カラーインクの表面張力が、30~40 dyne/cmの範囲にあることを含む。

【0014】本発明は、更に表面張力が、25~55 dyne/cmの範囲にあるブラックインクを使用し、インクの液媒体成分が、水及び水混和性グリコール類又はグリコールエーテル類を主体に組成されており、インクの色素が、直接染料、酸性染料から選択されることを含む。

【0015】少なくとも各色のインクを吐出するオリフィスを1色当たり2つ以上有し、同時に同色のインク滴を2滴以上吐出させることにより画像形成を行い、少なくとも3 KHz以上の周波数で、好ましくは5 KHz~20 KHzの範囲の周波数で各色のインク滴を吐出し、少なくとも各色のインクの最大記録密度が6 nl/mm<sup>2</sup>以上、好ましくは7 nl/mm<sup>2</sup>~20 nl/mm<sup>2</sup>の範囲にあり、インクの吐出を熱エネルギーの作用により行うことを含む。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明者等は、インクジェット記録方法を用いた銀塩写真に匹敵するような表面に高光沢を有する画像の形成方法について検討を行う中で、前記の要求性能を満足する画像を形成するためには、以下の構成が重要であることを見だし、本発明を完成するに至ったものである。

(i) 記録媒体のインク受容層が、顔料とバインダーを主体としてなる多孔質構造であり、且つ、特定の表面光沢度を有していること。

(ii) インク受容層が、染料の定着剤としてのカチオン性物質を含むこと。

(iii) 記録媒体表面とインクとが適度なヌレ性を持つように調整すること。

【0017】(i)は、高画像濃度、高光沢度、高速インク定着を達成するために、必須の構成である。また、特公平5-36237号公報のタイプの光沢紙と比較すると、記録媒体自体のインク吸収性が高いため、ベタ均一性、境界にじみ等の画像品位も向上する効果がある。

それでも、記録密度が高くなると、画像品位の面では、まだ不十分である。(ii)は、画像の耐水性を向上させるために必須の構成であるが、(i)の構成と(ii)を組み合わせると、記録媒体のインク吸収性が低下し、画像品位を低下させる傾向にある。(iii)は、残る画像品位の問題を解消するために、必須の構成である。

【0018】本発明者らが知見するところによれば、ベタ均一性や境界にじみの問題は、記録媒体のインク吸収性の不足による問題であるだけでなく、記録シートに付着したインクと記録シート表面との濡れ性にも関わる問題である。即ち、高密度記録におけるベタ印字、あるいはそれに近い記録のなされている部分では、インクの記録シート表面に対する濡れ性が不十分であると、インク滴が記録シート表面に着弾する位置の微少なズレなどが原因となり、シート表面で隣り合った画素の未定着のインク滴同士が、数個乃至数十個の単位で不規則につながった形で集合し孤立した状態となり、マクロ的にみると記録部の濃淡ムラとなってみえる現象が起こる。逆に、濡れ性が良好な場合には、未定着のインク滴のほぼ全てが均一につながり集合状態となるため、記録部は濃淡ムラを発生せずに均一な状態に見える。ところが一方で、濡れ性が良すぎる場合には、これが異なる色のインクで記録された境界部分で起こるため、色混じりを発生し、境界が不鮮明となる境界にじみの問題が起こる。以上のように、これらの問題は、記録媒体側だけの改良を進めても十分な解決策が得られにくい問題であることがわかった。

【0019】また、本発明で言う表面光沢性記録媒体とは、少なくとも一方の面の75度鏡面光沢が45%以上のものである。ここで言う、75度鏡面光沢とは、JIS-Z-8741に基づいて測定される値である。

【0020】また、銀塩写真並みの表面光沢を有する画像を形成する場合には、75度鏡面光沢は65%以上であることが望ましく、更に、20度鏡面光沢が20%以上、より好ましくは30%以上であることが必要である。

【0021】次に、好ましい実施態様の一例を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。

【0022】本発明で使用する記録媒体は、基材及び基材上に設けられた塗工層よりなることを第1の特徴としており、塗工層は、主として顔料及びバインダーを主体として構成される。

【0023】顔料の例としては、シリカ、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、タルク、クレイ、ハオドロタルサイト、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化亜鉛などの無機顔料、及びポリエチレン、ポリスチレン、ポリアクリレート、などのプラスチックピグメントなどが挙げられる。高濃度、高解像度の画像を形成するには、上記のうち、シリカ、塩基

性炭酸マグネシウムの群の中の一つ以上を含むことが好ましい。

【0024】バインダーとしては、ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、アクリル樹脂、アルギン酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等の水溶性樹脂や、アクリル酸エステルやメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体等のアクリル系重合体ラテックス、カルボキシル変性等の共役ジエン系共重合体ラテックス、エチレン-酢酸ビニル系共重合体などのビニル系共重合体ラテックスなどを挙げることができ、これらは、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。上記のバインダーのうち、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、アクリル系重合体ラテックス、共役ジエン系共重合体ラテックス、エチレン-酢酸ビニル系共重合体を用いることが、画像濃度、インク吸収性と光沢度を両立させる点で好ましい。

【0025】また、本発明においては、塗工層が、さらに必要に応じて、メラミン樹脂、グリオキサール、イソシアネート等の架橋剤や、界面活性剤、消泡剤、酸化防止剤、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、分散剤、粘度調整剤、PH調整剤、防カビ剤、可塑剤などを含んでもよい。

【0026】顔料とバインダーとの好ましい比率は、重量比で、10/1~1/2、より好ましくは5/1~1/1の範囲である。顔料の量が上記範囲よりも多いと塗工層の強度が低くなり、逆にバインダーの量が多すぎるとインク吸収性が低下し、ビーディング、境界滲みが発生しやすい。

【0027】本発明においては、更に、塗工層が、染料の定着剤としてのカチオン物質を含有する。これらのカチオン物質としては、例えば、ポリアリルアミン及びその塩（例えば塩酸塩）、ポリアミンスルホン及びその塩（例えば塩酸塩）、ポリビニルアミン及びその塩（例えば塩酸塩）、キトサン及びその塩（例えば酢酸塩）等を挙げることができる。また、カチオン性基を有する以下に例示するモノマーの単独、又は他の単量体との共重合体；ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタアクリレート、メチルエチルアミノエチルアクリレート、メチルエチルアミノエチルメタアクリレート、ジメチルアミノスチレン、ジエチルアミノスチレン、メチルエチルアミノスチレン、及びその4級化合物等、側鎖に1~3級アミン乃至4級アンモニウム塩基を有するモノマーの単独、又は他の単量体との共重合体等も使用可能であり、また、前記のバインダー樹脂の一部をカチオン化してもよい。具体的には、ビニルピロリドンとアミノアルキルアクリレート4級塩との共重合体、アクリルアמידとアミノ

メチルアクリルアミド4級塩との共重合体等を挙げることができる。もちろんこれらの化合物に限定されないことは言うまでもない。さらに、上述した高分子物質及びカチオン性高分子物質は水溶性であれば申し分ないが、ラテックスやエマルジョンの様な分散体であってもかまわない。上記カチオン性物質の中でもとりわけ、ポリアリルアミン、ポリビニルアミン、キトサン及びそれらの塩を用いることが、画像に耐水性を付与することができるので好ましい。

【0028】カチオン性物質の含有量は、インク受容層中に0.1～30重量%、より好ましくは2～20重量%の範囲である。

【0029】基材は、LBKP、NBKP等に代表される化学パルプ、サイズ剤及び填料を主体とし、その他の抄紙助剤を必要に応じて用い、常法により抄紙されたものが使用可能である。使用されるパルプ材としては、機械パルプや古紙再生パルプを併用しても良く、また、これらを主体とするものであってもよい。サイズ剤としては、ロジンサイズ、アルキルケテンダイマー、アルケニル無水コハク酸、石油樹脂系サイズ、エピクロロヒドリン、アクリルアミド等が挙げられる。填料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、二酸化チタン等が挙げられる。また、ポリエチレンテレフタレート、ジアセテート、トリアセテート、セロハン、セルロイド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリビニルクロライド、ポリビニリデンクロライド、ポリアクリレート、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの透明あるいは不透明のプラスチックからなるフィルムもしくは板などを使用することができる。

【0030】本発明で使用する記録媒体を作成するに当たっては、まず前記被覆層形成用組成物を、必要により他の添加剤と共に、水あるいはアルコール、または他の適当な有機溶媒に溶解、または分散し、塗工液を調整する。塗工層は、基材上に前記の材料を用いて、1層もしくは2層以上設けられる。

【0031】得られた塗工液を、例えば、ロールコーター法、ブレードコーター法、エアナイフコーター法、ゲートロールコーター法、バーコーター法、サイズプレス法、スプレーコート法、グラビアコーター法、カーテンコーター法などにより基材表面に塗工する。複数の塗工層を設ける場合には、第1層を、上記の方法で塗工した後、常法により乾燥した後に第1層上に上記の塗工液を塗布する。

【0032】本発明においては、このようにして塗工液を基材表面に塗工した後、前述の塗工層構成材料を用いて上層（最表層）を光沢仕上げし、所望の塗工層を設けるのが好ましい。

【0033】光沢仕上げする方法としては、キャストコート法の他に、塗工液を上記の方法で塗工・乾燥した後、スーパーカレンダーやグロスカレンダー等を用いる

方法が挙げられる。光沢度に優れ、且つインク吸収性等のインクジェット記録適性に優れる記録媒体を形成するためには、キャストコート法が最も適している。

【0034】塗工量は、乾燥重量で3～40g/m<sup>2</sup>の範囲が好ましい。キャスト法としては、例えば、鏡面を有する加熱仕上げ面に、湿潤塗工層を圧着して光沢仕上げを行うウェットキャスト法、湿潤塗工層を一旦乾燥した後、再湿潤により可塑化して鏡面を有する加熱仕上げ面に圧着して光沢仕上げを行うリウェットキャスト法、湿潤塗工面をゲル状態にして鏡面を有する加熱仕上げ面に圧着するゲルキャスト法などを用いることができる。

【0035】キャスト法を用いる場合、下層を前述した顔料、バインダー、カチオン性物質で構成し、上層をアクリル系重合体ラテックス、共役ジエン系重合体ラテックス、エチレン-酢酸ビニル系重合体ラテックスから選択されるラテックスを用いて多孔質構造とすることがインク吸収性等の観点から好ましい。

【0036】本発明の画像形成方法の第2の特徴は、表面張力が25～40dyne/cm、好ましくは30～40dyne/cmの範囲にあるカラーインク（イエロー、マゼンタ、シアン）を用いて、上記した記録媒体に記録を行うことにある。この表面張力が40dyne/cmを越えたカラーインクを用いた場合には、本発明の記録媒体を用いたとしてもビーディングが顕著に発生する。また、表面張力が25dyne/cm未満であるとビーディングの発生のない画像は得られるものの、境界滲みが発生する。

【0037】ブラックインクに関してはこの限りではなく、その表面張力は25～55dyne/cmの範囲にあるものを要求性能に応じて使用することができる。

【0038】尚、本発明で言う表面張力は25℃において測定された値である。

【0039】本発明に使用するインクは、像を形成するための色素と該色素を溶解または分解するための液媒体を必須成分とし、必要に応じて各種の分散剤、界面活性剤、粘度調整剤、比抵抗調整剤、pH調整剤、防カビ剤、色素の溶解（あるいは分散）安定化剤等を添加し調整される。

【0040】インクに使用する色素としては、直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、食用色素、分散染料、油性染料、各種顔料等が挙げられるが、この中でも直接染料、酸性染料を用いることが、画像の発色性、耐光性の点で好ましい。

【0041】このような色素の含有量は、液媒体成分の種類、インクに要求される特性等に依存して決定されるが、インク中において約0.1～20重量%、好ましくは1～10重量%の割合で使用される。

【0042】本発明に用いるインクの液媒体としては、水又は水と水溶性有機溶剤との混合溶媒を挙げることができ、特に好適なものは、水と水溶性有機溶剤との混合

溶媒であって、水溶性有機溶剤としてインクの乾燥防止効果を有する水混和性グリコール類もしくはグリコールエーテル類を含有するものである。

【0043】本発明に係るインクに使用可能な水溶性有機溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール等のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、アセトンアルコール等のケトン、ケトアルコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、チオジグリコール、ジエチレングリコール、1、2、6-ヘキサントリオール、ポリエチレングリコール等のアルキレングリコール類；グリセリン類；(ジ)エチレングリコールモノメチル(またはエチル)エーテル、トリエチレングリコールモノ(またはジ)メチル(またはエチル)エーテル等の多価アルコールのアルキルエーテル類；スルホラン、n-メチル-2-ピロリドン、1、3-ジチメル-2-イミダゾリジノン等が挙げられ、これらの1種以上が使用される。

【0044】本発明に係るインクは、上記の材料を用いて、更に必要に応じて界面活性剤等を添加して、前記所定の表面張力に調整される。

【0045】界面活性剤としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類；ソルビタンモノオレート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類；グリセリルモノステアレート、グリセリルモノオレート等のグリセリン脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミド類、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸エステル類、プロピレングリコール脂肪酸エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル類、アセチレングリコール、アセチレンアルコール、フッ素系界面活性剤等の非イオン性界面活性剤が挙げられ、これら以外にも、アルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルフォコハク酸塩類等の陰イオン性界面活性剤、塩化ベンザルコニウム、セチルトリメチルアンモニウムクロライドの4級アンモニウム塩等の陽イオン性界面活性剤を挙げることができるが、もちろんこれらには限定されない。上記の中で特に好ましいものとしては、アセチレングリコール及びアセチレンアルコールが挙げられる。

【0046】上記のアセチレングリコール、アセチレンアルコールを含有するインクの例としては、特開昭63-139964号公報に記載のインクが挙げられるが、

この公報に記載されたインクの表面張力の好適な範囲は35~65dyne/cmであって、本発明のインクの好適な表面張力の範囲とは一部異なる。このように本発明においては、特有の構成を有する記録媒体に、特定の範囲の表面張力を有するインクを用いて記録を実施することにより、従来、達成できなかったベタ均一性に優れ、境界染みの発生を抑え、高品位な表面光沢性画像の形成を可能とした。

【0047】本発明で使用するインクジェット記録方法は、インクをノズルより効果的に離脱させて、射程体である記録媒体にインクを付与し得る方式であればいかなる方式でもよいが、特に、特開昭54-59936号公報に記載されている方法で、熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させるインクジェット方式は有効に使用することができる。

【0048】本発明のインクジェット記録方法に好適な一例のインクジェット記録装置を以下に説明する。その装置の主要部であるヘッド構成例を図1、図2及び図3に示す。

【0049】ヘッド13はインクを通す溝14を有するガラス、セラミック又はプラスチック板等を、感熱記録に用いられる発熱ヘッド15(図ではヘッドが示されているが、これに限定されるものではない)とを接着して得られる。発熱ヘッド15は酸化シリコン等で形成される保護膜16、アルミニウム電極17-1、17-2、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層18、蓄熱層19、アルミナ等の放熱性の良い基板20よりなっている。

【0050】インク21は吐出オリフィス(微細孔)22まで来ており、圧力Pによりメニスカス23を形成している。

【0051】今、電極17-1、17-2に電気信号公報が加わると、発熱ヘッド15のnで示される領域が急激に発熱し、ここに接しているインク21に気泡が発生し、その圧力でメニスカス23が突出し、インク21が吐出し、オリフィス22より記録小滴24となり、記録シート25に向かって飛翔する。図3には図1に示すヘッドを多数並べたマルチヘッドの外観図を示す。該マルチヘッドはマルチ溝26を有するガラス板27と、図1に説明したものと同様な発熱ヘッド28を密着して製作されている。

【0052】尚、図1は、インク流路に沿ったヘッド13の断面図であり、図2は図1のA-B線での切断図である。

【0053】図4に、かかるヘッドを、組み込んだインクジェット記録装置の1例を示す。図4において、61はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カンチレバーの形態をなす。ブレード61は記録ヘッドに

より記録領域に隣接した位置に配設され、又、本例の場合、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。62はキャップであり、ブレード61に隣接するホームポジションに配設され、記録ヘッドの移動方向と垂直な方向に移動して吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。更に63はブレード61に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード61と同様、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。上記ブレード61、キャップ62、吸収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61及び吸収体63によってインク吐出口面に水分、塵埃等の除去が行われる。

【0054】65は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する記録媒体にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、66は記録ヘッド65を搭載して記録ヘッド65の移動を行う為のキャリッジである。キャリッジ66はガイド軸67と摺動可能に係合し、キャリッジ66の一部はモータ68によって駆動されるベルト69と接続（不図示）している。これによりキャリッジ66はガイド軸67に沿った移動が可能となり、記録ヘッド65による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

【0055】51は記録媒体を挿入する為の給紙部、52は不図示のモータにより駆動される紙送りローラである。これらの構成によって記録ヘッドの吐出口面と対向する位置へ記録媒体が給紙され、記録が進行するにつれて排紙ローラ53を介して排紙される。

【0056】上記構成において記録ヘッド65が記録終了等でホームポジションに戻る際、ヘッド回復部64のキャップ62は記録ヘッド65の移動経路から退避しているが、ブレード61は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド65の吐出口面がワイピングされる。尚、キャップ62が記録ヘッド65の突出面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ62は記録ヘッドの移動経路中に突出する様に移動する。

【0057】記録ヘッド65がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ62及びブレード61は上述したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド65の吐出口面はワイピングされる。

【0058】上述の記録ヘッドのホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッドが記録の為の記録領域を移動する間に所定の間隔で

記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

【0059】既に述べたように、本発明は、特に、表面光沢に優れる記録画像をインクジェット記録方式を用いて形成するにあたり、記録の高速化、高密度化、カラー化に伴って発生する、ベタ部の濃淡ムラ、境界にじみの問題を解決することを主目的としている。従って、低速あるいは低密度の記録においては、このような問題はさほど顕著ではない。本発明が効果的であるインクジェット記録方法は、少なくとも3KHz以上、好ましくは5KHz～20KHzの範囲の駆動周波数で各色インクの小滴を記録ヘッドのオリフィスから吐出させて記録を行うカラーインクジェット記録方法であり、少なくとも各色のインクを吐出するオリフィスを1色当たり2つ以上有し、略同時に同色のインク滴を2滴以上吐出可能なインクジェット記録装置を用いた記録方法であって、更に、各色のインク単色の最大記録密度が $6\text{nl/mm}^2$ 以上、好ましくは $7\text{nl/mm}^2 \sim 20\text{nl/mm}^2$ の範囲であるインクジェット記録方法である。

【0060】尚、本発明で言う最大記録密度とは、その記録システムを用いた場合の単位面積当たりに付着させる単色インク滴の最大のドット数に、吐出されるインク滴の体積をかけ合わせたものである。

【0061】

【実施例】以下実施例により本発明を更に詳細に説明する。尚、文中、部又は%とあるのは、特に断りのない限り重量基準である。

【0062】（記録媒体1～3の調製）原料パルプとしてLBKP90部、NBKP10部を混合し、叩解した後、カオリン（土屋カオリン製）10部、アルケニル無水コハク酸0.1部、カチオン化でんぷん0.2部を配合して、常法により坪量 $72\text{g/m}^2$ 、ステキヒトサイズ度10秒の記録原紙を抄造した。下記組成の被覆層形成用塗工液（1）をワイヤーバーを用いて、原紙上に乾燥塗工量で $10\text{g/m}^2$ となるように塗布した後、 $100^\circ\text{C}$ にて5分間乾燥し、下塗り層を形成した後、下記組成のキャスト層形成用塗工液（2）をワイヤーバーを用いて、乾燥塗工量で $5\text{g/m}^2$ の割合で塗布し、被膜が湿潤状態にあるうちに $120^\circ\text{C}$ に加熱したステンレスロールに圧着して乾燥し、本発明で使用する記録媒体を調製した。

【0063】

#### 塗工液（1）組成

##### 媒体1

・シリカ（商品名：サイリシア440、富士シリシア製）	100部
・ポリビニルアルコール（商品名：PVA-117、クラレ製）	15部
・ポリアリルアミン塩酸塩（商品名：PAAHCl-3L 日東紡製）	10部
・水	875部

##### 媒体2

・塩基性炭酸マグネシウム（徳山曹達製）	100部
・ポリビニルアルコール（商品名：PVA-117、クラレ製）	15部
・モノアリルアミン/ジメチルアミン塩酸塩の共重合体 （商品名：PAA-D11-HCI、日東紡製）	10部
・水	975部
媒体3	
・シリカ（商品名：ミズカシルP-78D、水沢化学製）	100部
・ポリビニルアルコール（商品名：PVA-117、クラレ製）	15部
・ポリアリルアミン（商品名：PAA-10C、日東紡製）	10部
・水	975部

## 【0064】

## 塗工液（2）組成

## 媒体1

・低密度ポリエチレン樹脂 （商品名：ケミパールM-200、三井石油化学製）	50部
・アイオノマー樹脂 （商品名：ケミパールSA-100、三井石油化学製）	7部
・アルミナゾル（商品名：520、日産化学製）	（固形分）50部
・ステアリン酸カルシウム	3部
・水	490部

## 媒体2

・エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂 （商品名：フローバックQ16079N、製鉄化学製）	50部
・アルミナゾル（商品名：520、日産化学製）	（固形分）50部
・カルボキシメチルセルロース （商品名：メトロース60SH、信越化学製）	25部
・ステアリン酸カルシウム	5部
・水	475部

## 媒体3

・ポリアミド樹脂 （商品名：トーインサーモタックSK-1、東京インキ製）	50部
・スチレン-ブタジエンゴム （商品名：JSR6619、日本合成ゴム製）	15部
・アルミナゾル（商品名：520、日産化学製）	（固形分）50部
・ステアリン酸鉛	3部
・水	482部

（媒体4、5の調製）下記の組成の塗工液を、原紙上に  
アプリケーターにて乾燥固形分にて10g/m<sup>2</sup>となる  
ように塗布し、次いで、ギ酸カルシウムの10%水溶液  
で処理し、塗膜が湿潤状態にある間に、100℃に加熱

したステンレスロールに圧着し、乾燥して、表面に鏡面  
光沢を有する、本発明で使用する記録媒体4、5を得  
た。

## 【0065】

## （塗工液組成）

## 媒体4

・微粉シリカ（商品名：ミズカシルP-78D、水沢化学製）	60部
・ポリビニルアルコール（商品名：PVA117、クラレ製）	10部
・スチレン-ブタジエンラテックス（住友ノーガタック製）	10部
・ポリアリルアミン（商品名：PAA-10C、日東紡績製）	20部
・水	900部

## 媒体5

媒体4の微粉シリカを、シリカ（商品名：サイリシア4  
40、富士シリシア製）に変更したもの。

## 【0066】媒体6

媒体1と同様の方法で、下塗り層を形成後、上塗り層形  
成用塗料を塗布し、60℃にて20分間、従来公知の方



法で乾燥した後に、80℃に加熱したスーパーカレンダーにて処理し、本発明で使用する記録媒体を調製した。

【0067】(比較用の媒体の調製)

媒体7

媒体1の塗工液(1)より、ポリアリルアミンを除いた以外は、媒体1と同様に調製した。

【0068】媒体8

媒体1の下塗り層のみを設けたもの。

(塗工液組成)

- ・ポリビニルアルコール(商品名:PVA-217 クラレ製) 100部
- ・水 900部

上記の記録媒体に、下記組成の本発明及び比較用のインクを用いて、熱エネルギーによりインクを発泡させてインクを吐出させるインクジェット記録装置により下記条件でカラー記録を行った。記録に使用した記録媒体及びインクの組み合わせについては、表1に記載した。

【0071】インク組成

- ・染料 4部
- ・グリセリン 6部
- ・チオジグリコール 6部
- ・尿素 8部
- ・アセチレングリコール(商品名:サーフィノール104、日信化学製) x部
- ・水 76-x部

【0072】染料

Y: C. I. ダイレクトイエロー#86

M: C. I. アシッドレッド#23

C: C. I. ダイレクトブルー#199

Bk: C. I. フードブラック#2

インクA: x=0.3、表面張力=46 dyne/cm

インクB: x=1、表面張力=29 dyne/cm

インクC: x=3、表面張力=26 dyne/cm

インクD: x=10、表面張力=21 dyne/cm

インクE: x=1、表面張力=31 dyne/cm、アセチレングリコールに代えて、アセチレンアルコール(商品名:サーフィノール61、日信化学製)を使用。

【0073】インクF: x=1.5、表面張力=33 dyne/cm、アセチレングリコールに代えて、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(商品名:ノイゲンEA-50、第一化学製)を使用。

【0074】インクG: アセチレングリコール X=0.4、表面張力=42 dyne/cm

インクH: アセチレングリコール X=0.6、表面張力=38 dyne/cm

【0075】記録条件

吐出周波数 : 5 KHz

吐出液滴の容量 : 50 pl

記録密度 : 360 DPI

単色の最大記録密度 : 10 nl/mm<sup>2</sup>

得られたカラープリントサンプルについて以下の項目に

【0069】媒体9

基材として、白色のポリエチレンテレフタレートフィルム(商品名:メリネックス、ICI製)を用い、下記組成の塗工液を、乾燥塗工量が10 g/m<sup>2</sup>になるように、基材上に塗布し、100℃の温度で3分間乾燥して形成した。

【0070】

ついて評価を行った。

【0076】(評価項目)

(1) 画像濃度

上記の記録装置を用いてベタ印字した印字物のブラック(Bk)の画像濃度を、それ以外の場合にはマクベス濃度計RD-918を用いて評価した。

【0077】(2) 画像ムラは、下記の2項目について評価した。

(i) ベタ均一性

上記の記録装置を用いてベタ印字した印字物のブラック、イエロー、マゼンタ、シアン、レッド、グリーン、ブルーそれぞれのベタ印字部において、濃淡ムラが認められないものを○、印字物と眼とを25 cm離れた距離からの目視でも濃淡ムラが確認できるものを×とした。ブラック、イエロー、マゼンタ、シアンの単色インクの印字部では確認できないが、2つの単色インクの混合色であるレッド、グリーン、ブルー部において濃淡ムラが認められるものを△とした。

(ii) 境界しみ

上記の記録装置を用いてベタ印字した印字物の2つの単色インクの混合色である、レッド、グリーン、ブルーそれぞれが隣接するベタ印字部において、印字物と眼とを25 cm離れた距離からの目視にて鮮明に境界線を確認できるものを○、色混じりが起きて1つの線として認識できないものを×、その中位のものを△とした。

【0078】(3) 表面光沢度

媒体の白地部の、JIS-Z-8741に基づく75度及び20度鏡面光沢度を、デジタル変角光沢計UGV-5D(スガ試験機製)を用いて測定した。

【0079】(4) 耐水性

上記の記録装置を用いて印字した文字の上にスポイトで水を1滴たらして自然乾燥させ、目視にて評価した。画像の流れを生じないものを○とした。また、画像の流れを生じず、更に、文字の太りも発生しないものを◎とした。また、それ以外のレベルのものは×とした。

【0080】(5) 総合評価

○: すべての評価結果が優れているか、それに準ずるもの。

△: Aと同等であるが、光沢度が劣るもの。

×：いずれかの評価結果の中で、光沢度以外に劣るものが1つ以上あるもの。

【0082】

【表1】

【0081】評価結果をまとめて、表1に示した。

表1 評価結果

内 容				評 価 結 果						
実施例	比較例	媒体	インク	画像濃度	ベタ均一性	境界にじみ	光沢度		耐水性	総 合 評 価
							75°	20°		
	1	1	A	1.41	×	○	75%	28%	○	×
1		1	B	1.48	○	○			◎	○
2		1	C	1.46	○	△			◎	○
	2	1	D	1.40	○	×			○	×
3		1	E	1.45	○	○			○	○
4		1	F	1.42	○	○			○	○
	3	2	A	1.36	×	○	75%	27%	○	×
5		2	B	1.44	○	○			◎	○
6		2	C	1.44	○	△			◎	○
	4	2	D	1.37	○	×			○	×
	5	3	A	1.40	×	○	78%	30%	○	×
7		3	B	1.52	○	○			◎	○
8		3	C	1.51	○	△			◎	○
	6	3	D	1.46	○	×			○	×
	7	4	A	1.42	×	○	72%	25%	○	×
9		4	B	1.52	○	○			◎	○
10		4	C	1.51	○	○			◎	○
	8	4	D	1.48	○	×			○	×
11		5	B	1.48	○	○	73%	25%	◎	○
12		6	B	1.42	○	○	53%	15%	◎	△
	9	7	B	1.49	○	○	74%	24%	×	×
	10	8	B	1.58	○	○	2%	1%	◎	×
	11	9	B	1.50	×	○	79%	31%	×	×
	12	1	G	1.43	×	○	75%	28%	○	×
13		1	H	1.46	△	○			○	○
	13	2	G	1.37	×	○	75%	27%	○	×
14		2	H	1.42	△	○			○	○
	14	3	G	1.42	×	○	78%	30%	○	×
15		3	H	1.49	△	○			○	○
	15	4	G	1.44	×	○	72%	25%	○	×
16		4	H	1.49	△	○			○	○

【0083】

【発明の効果】以上説明したように、本発明により、光学濃度が高く、高品位で、高精細な画像の形成が可能であるばかりでなく、耐水性に優れた記録画像の形成が可能であり、更に、銀塩写真に匹敵する表面に高光沢を有する記録画像の形成が可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】インクジェット記録装置のヘッド部の縦断面図である。

【図2】インクジェット記録装置のヘッド部の横断面図である。

【図3】図1に示したヘッドをマルチ化したヘッドの外観斜視図である。

【図4】インクジェット記録装置の一例を示す斜視図である。

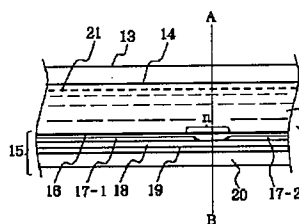
【符号の説明】

- 13 ヘッド
- 14 溝
- 15 発熱ヘッド
- 16 保護膜
- 17-1、17-2 電極
- 18 発熱抵抗体層
- 19 蓄熱層
- 20 基板
- 21 インク
- 22 オリフィス
- 23 メニスカス
- 24 記録小滴
- 25 記録シート
- 26 マルチ溝
- 27 ガラス板
- 28 発熱ヘッド

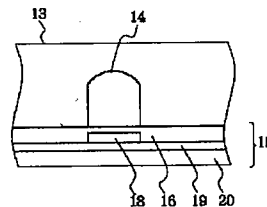
51 給紙部  
52 紙送りローラ  
53 排紙ローラ  
61 ワイピング部材  
62 キャップ  
63 インク吸収体

64 吐出回復部  
65 記録ヘッド  
66 キャリッジ  
67 ガイド軸  
68 モータ  
69 ベルト

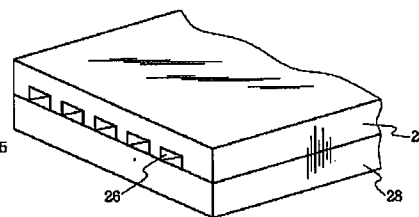
【図1】



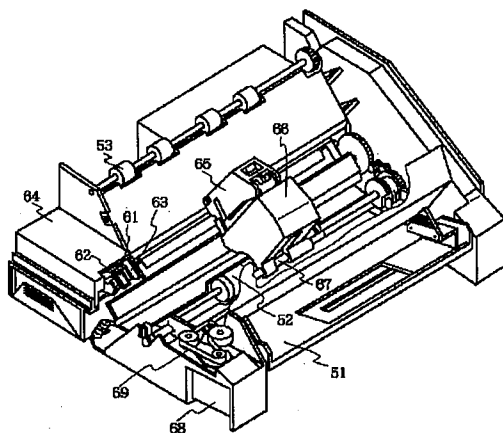
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 片山 正人  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ  
ン株式会社内